

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE PIURA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA**



**“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN MAGNETRON
DESBALANCEADO PARA UN SISTEMA DE DEPOSICIÓN DE
PELÍCULAS DELGADAS Ag-CARBON AMORFO”**

Presentado por:
NOELY ZULLY CALDERON IPANAQUE


Asesor:
Dr. Francisco Arévalo Olivares
UNP

Co-Asesor:
Dr. Braulio Rafael Pujada Bermudez

TESIS PARA OBTAR EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN FÍSICA

Piura- Perú
2018

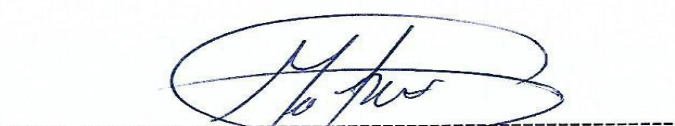
Tesis presentada como requisito para optar el título de Licenciado en Física:



Msc. Douglas Fidel Alvarado Paiva
Presidente de Jurado de Tesis



Lic. Rudy Guiseppe Espinoza Nima
Secretario de Jurado de Tesis

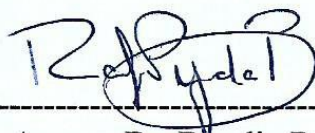


Lic. Whinston Morales Ramirez
Vocal de Jurado de Tesis

Tesis presentada como requisito para optar el título de Licenciado en Física:



Asesor: Dr. Francisco Arévalo Olivares
Universidad Nacional de Piura



Co-Asesor: Dr. Braulio Rafael Pujada Bermudez
Universidad Nacional de Ingeniería



Tesista: Bach. Noely Zully Calderon Ipanaque



UNIVERSIDAD NACIONAL DE PIURA
FACULTAD DE CIENCIAS



ACTA DE SUSTENTACION 010-2018-D-FC-UNP

FACULTAD DE CIENCIAS

Los Miembros del Jurado Calificador que suscriben, reunidos para evaluar la Tesis denominada "DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN MAGNETRÓN DESBALANCEADO PARA UN SISTEMA DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS AG-CARBÓN AMORFO" presentada por la señorita Bachiller NOELY ZULLY CALDERON IPANAQUÉ, con el asesoramiento del Dr. Francisco Arévalo Olivares y Co-Asesor Dr. Braulio Rafael Pujada Bermúdez; oídas las observaciones y respuestas a las preguntas formuladas, y de conformidad al Reglamento de Tesis para obtener el Título Profesional en la Facultad de Ciencias, la declaran:

APROBADA (X)

DESAPROBADA ()

Con la mención de:

MUY BUENO

(X) En consecuencia, queda en condición de ser ratificado por el Consejo de Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Piura, y recibir el **TITULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA**.

(X) En consecuencia, queda en condición de ser ratificado por el Consejo Universitario de la Universidad Nacional de Piura, y recibir el **TITULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA**; después que la sustentante incorpore la sugerencia del Jurado Calificador.

Piura, 06 de marzo de 2018.

MSc. DOUGLAS FIDEL ALVARADO PAIVA
PRESIDENTE DE JURADO DE TESIS

Lic. RUDY GUISEPPE ESPINOZA NIMA
SECRETARIO DE JURADO DE TESIS



Lic. WHINSTON MORALES RAMÍREZ
VOCAL DE JURADO DE TESIS

Campus Universitario - Urb. Miraflores S/N. Castilla
PIURA - PERU

RESUMEN

En el Perú existe una demanda creciente por el desarrollo de la tecnología de sputtering, debido a su amplio campo de aplicación industrial en las que se han estado enfocando principalmente en la producción de TiN, TiO y NbN con técnicas de Sputtering. Sin embargo, aún hace falta una investigación profunda de la producción de estos materiales depositados con un sistema de magnetron Sputtering. El más importante elemento dentro de un sistema de magnetron sputtering es el denominado “magnetron” que es el lugar donde será colocado el elemento a ser pulverizado y depositado sobre un sustrato.

Actualmente en Perú hay sistemas de Sputtering, sin embargo no se tiene mayor experiencia en la realización del diseño y construcción de magnetrones. Los magnetrones desbalanceados mejoran la calidad de los recubrimientos.

Teniendo en cuenta este aspecto, esta tesis propone participar científicamente en el diseño, construcción y optimización de un magnetrón desbalanceado de 2” de diámetro a ser instalado dentro de una cámara de deposición para estudiar los resultados experimentales obtenidos de películas delgadas a base de Plata inmersas en una matriz de carbon amorfo (Ag-C).

Palabras Claves: Magnetron Sputtering, películas delgadas, Ag-Carbon amorfo.

ABSTRACT

In Peru, there is a growing demand for the development of sputtering technology, due to its wide field of industrial application in which they have been focusing mainly on the production of TiN, TiO and NbN with Sputtering techniques. However, a thorough investigation of the production of these materials deposited with a magnetron Sputtering system is still necessary. The most important element within a magnetron sputtering system is the so-called "magnetron" which is the place where the element to be sprayed and deposited on a substrate will be placed.

Currently in Peru there are Sputtering systems, however there is no greater experience in the design and construction of magnetrons. Unbalanced magnetrons improve the quality of coatings.

Considering this aspect, this thesis proposes to participate scientifically in the design, construction and optimization of an unbalanced magnetron of 2 "diameter to be installed inside a deposition chamber to study the experimental results obtained from thin films based on immersed Silver in an amorphous carbon matrix (Ag-C).

A Dios,
Mis queridos padres Francisco Calderon y Betty Ipanaqué
Mis hnos. Irwing, Jair y Rosita
Siempre unidos con la bendición de Dios.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer al Prof. Dr. Francisco Arévalo Olivares, docente de la Escuela Profesional de Física de Ciencias de la Universidad Nacional de Piura, por aceptar ser mi supervisor, por su colaboración y constante guía en la elaboración de esta tesis. Al Prof. Dr. Braulio Rafael Pujada Bermudez, docente de la Escuela Profesional de Física de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería; por su gran paciencia, esfuerzo y por el tiempo dedicado a transmitirme y enseñar sus conocimientos, consejos y ánimos en la elaboración de este trabajo; así como también por permitirme ser partícipe en otros proyectos de investigación. Al Dr. Arturo Talledo Coronado, jefe de laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por darme la oportunidad de pertenecer al grupo de Sputtering de la UNI.

Asimismo al Dr. Adolfo La Rosa-Toro Gomez de la Escuela Profesional de Química de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por las lecturas de espectroscopía Raman en todo momento.

Mi agradecimiento entero al Mg. José Luis Ampuero, docente de la Universidad Nacional de Ingeniería; por enseñarme desde un principio el manejo y uso del equipo de Sputtering; así mismo como el equipo de Espectroscopía Auger para el análisis de los recubrimientos.

Al PhD William Gacitúa Escobar y Mg. Paulina Valenzuela, por haber permitido realizar una pasantía en la Universidad del Bio Bio (Concepción-Chile) y haber podido realizar el análisis superficial a los recubrimientos Ag-C.

Esta es una tesis desarrollada dentro del proyecto *Diseño y construcción de un magnetron desbalanceado para un sistema de deposición de películas delgadas Ag-carbon amorfo*; en el laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la UNI.

Finalmente gracias al personal técnico de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería por la elaboración de piezas principales para la construcción del magnetrón.

ÍNDICE

	Pág.
Resumen	5
Abstract	6
Agradecimientos	8
Tabla de contenidos	9
Índice de Figuras	11
1. Introducción	13
2. Planteamiento del Problema	14
2.1 Justificación	15
2.2 Objetivos	16
2.3 Antecedentes del Trabajo	16
2.4 Alcances y Limitaciones del Proyecto	17
2.4.1 Alcances	17
2.4.2 Limitaciones	17
3. Marco Referencial	18
3.1 Marco Conceptual	18
3.1.1 Crecimiento de películas delgadas depositadas por la técnica magnetron Sputtering	18
3.1.2 Principios básicos de la técnica de pulverización Catódica	18
3.1.3 Sputtering DC	20
3.1.4 Sputtering con Magnetron Balanceado “MB	21
3.1.5 Sputtering con magnetrón desbalanceado “UBM”	22
3.1.6 Imanes de Neodimio	23
3.2 Marco Teórico	23
3.2.1 Generación de descarga Luminosa y Plasma	23
3.2.2 Crecimiento de Películas Delgadas	24
3.2.3 Espectroscopía Electrónica Auger	27
3.2.4 Difracción de Rayos X	28
3.2.5 Espectroscopía Raman	30

4. Metodología	32
4.1 Enfoque de la Investigación	32
4.2 Recolección de Información	32
5. Desarrollo	34
5.1 Diseño y Construcción del magnetron	34
5.1.1 Optimización y operatividad del magnetron desbalanceado	37
6 Resultados	38
6.1 Detalles Experimentales	38
6.2 Presión base	39
6.2.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	39
6.2.1.1 Morfología de los recubrimientos	41
6.3 Composición química de los recubrimientos	43
6.3.1 Análisis por AES en nuestro laboratorio	43
6.4 Estructura cristalina de los recubrimientos	44
6.4.1 Difracción de rayos x (XRD)	44
6.5.1 Espectroscopía Raman	46
7. Conclusiones	49
8. Trabajos Futuros	50
9. Bibliografía	51
Anexos	55

ÍNDICE DE FIGURAS

- 2.1 Cámara de vacío grande de la Universidad Nacional de Ingeniería.
- 2.2 Cámara de vacío pequeña de la UNI (En la que se desarrolla esta tesis).
- 3.1.2.1 Esquema simplificado de un sistema *magnetron Sputtering*.
- 3.1.3.1 Fuente DC del laboratorio de Sputtering de la UNI.
- 3.1.4.1 Magnetron convencional utilizado en un sistema de Sputtering.
- 3.1.5.1 Esquema del trabajo de Window y Savvides sobre magnetron desbalanceado en 1986.
- 3.1.6.1 Imanes de Neodimio utilizados para el magnetron desbalanceado de 2" de diámetro.
- 3.2.1.1 Vista de la descarga luminosa(o plasma) durante la deposición de películas delgadas por técnica de magnetron Sputtering. (a) magnetron de 3". (b) magnetron de 2".
- 3.2.2.1 Representación esquemática del proceso que da a la nucleación y crecimiento de una película delgada.
- 3.2.2.2 Modelo de estructuras de Zonas para el crecimiento de películas delgadas, de acuerdo a Movchan y Demchishim.
- 3.2.2.3 Diagrama de la estructura de Zonas mostrando esquemáticamente la microestructura de la película depositada por Sputtering en función de la temperatura de crecimiento de la película y la presión de argón.
- 3.2.3.1 Esquema para explicar fundamento de la Espectroscopía de los Electrones Auger (AES).
- 3.2.3.2 Equipo de Espectroscopía Electrónica Auger de Laboratorio de Sputtering de la UNI.
- 3.2.4.1 Esquema para explicar la ley de Bragg (René, 2007).
- 3.2.4.2 Equipo de Difracción de Rayos X de la UNI.
- 3.2.5.1 Esquema de equipo Raman.
- 3.2.5.2 Equipo de Espectroscopía Raman del laboratorio de Química de la UNI.
- 5.1.1 Magnetron comercial (www.Lesker.com).
- 5.1.2 Diseño del magnetron de 2" en AutoCAD Program
- 5.1.3 (a) Construcción del magnetron para un blanco de 2". (b)Blanco de Plata (99.99%).
- 5.1.1.1 Instalación del magnetron a la cámara de vacío
- 5.1.1.2 Funcionamiento del magnetron de 2".
- 6.1.1 Representación esquemática del proceso de deposición de las películas delgadas de Ag-C sobre las obleas de silicio
- 6.2.1 Presión en función del tiempo.
- 6.2.1.1 Microscopio electrónico de barrido del laboratorio de Ingeniería Física de la UNI.

6.2.1.2 Espesor de la película delgada de Ag (SEM).

6.2.1.3 Razón de crecimiento del espesor de la película en función de la potencia DC.

6.2.1.1.1 Imágenes de SEM de recubrimientos Ag-Carbon amorfo. (a) T=as-deposited (b) T=200°C (c) T=300°C

6.3.1.1 Esquema para explicar fundamento de la Espectroscopía de los Electrones Auger (AES).

6.3.1.2 Equipo de Espectroscopía Electrónica Auger de Laboratorio de Sputtering de la UNI.

6.3.1.1 (a) Espectroscopía de Electrones Auger de Ag-C mostrando variación de flujo de acetileno. (b) Tabla de concentración (%) de Ag y C. (c) Gráfica de tabla de concentración.

6.4.1.1 (a) Espectro de XDR obtenido de película delgada Ag-C. (b) Espectro de XRD de películas de Ag-DLC con cantidad creciente de Plata

6.5.1.1 Películas de carbono con cristal de nano-grafito. Chu and Li, *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 253–277.

6.5.1.2 Espectros Raman de películas delgadas Ag-C: (a) as-deposited, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) Comparación de espectros Raman.

SIGLAS

AES : Auger Electron Spectroscopy (Espectroscopía Electrónica Auger)

Ag-C: Plata-Carbon Amorfo

DLC: Diamond Like-Carbon (Carbon tipo Diamante)

NbN: Nitruro de Niobio

PVD: Physical Vapor Deposition (Deposición de vapor Físico)

SEM: Scanning Electron Microscopy (Microscopio Electronico de Barrido)

TiN: Nitruro de Titanio

TiO: Óxido de Titanio

UBM: Unbalanced Magnetron (Magnetron Desbalanceado)

XRD: X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)

1. INTRODUCCIÓN

La superficie de una componente de un sistema es usualmente el factor más importante en la industria mecánica. Mientras que está en uso, la superficie de la componente está sujeta al desgaste, fatiga y corrosión. Fallas en la superficie pueden afectar no solo la eficiencia de las componentes sino que además aumentar en consumo de energía, elemento cada vez más importante en la actualidad. Como es generalmente reconocido, la complejidad de las propiedades físicas y químicas de los materiales usados en la industria, asociado a los aspectos económicos de la corrosión, fricción y desgaste, justifican ampliamente los esfuerzos por entender y manipular las propiedades de las superficies de muchas componentes mecánicas. La ingeniería de superficies proporciona un excelente método para modificar la superficie de un material, recubriéndola con una fina capa de un determinado material con un espesor que va de algunos nanómetros a micras.

Durante los últimos años varias técnicas basadas en plasma para modificar la superficie, tales como magnetron sputtering, evaporación de electrones, entre otros, fueron desarrolladas. Si bien una grande variedad de propiedades funcionales pueden ser optimizadas separadamente para un determinado material a través de la aplicación de un recubrimiento apropiado, la habilidad del recubrimiento para proteger la superficie y mejorar las propiedades físicas y químicas, recaen principalmente sobre el proceso de deposición, morfología, composición y microestructura de las películas. Las películas delgadas depositadas sobre sustratos usualmente están en un estado estresado generando

tensiones internas entre la película y el sustrato. El estrés en la película está compuesto por la suma del estrés térmico e intrínseco. El estrés térmico es debido a la diferencia en expansión térmica entre la película y el sustrato cuando el sistema es enfriado desde la temperatura de deposición a la temperatura del ambiente. El estrés intrínseco está asociado al proceso mismo del crecimiento de la película, estando fuertemente asociado a la microestructura de la película. El estrés intrínseco puede ser de tracción o de compresión.

El control del estrés en películas delgadas es de vital interés debido a que altos valores del estrés intrínseco pueden causar fallas mecánicas tales como delaminación o rajadura de la película limitando por tanto la aplicación del recubrimiento.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Algunos elementos mecánicos usados en la industria y tecnología son recubiertos con una película protectora muy fina de un determinado material. Además de proporcionar mejoras substanciales a las propiedades de la superficie, esta película protege a los elementos contra el desgaste.

En general, recubrimientos protectores en forma de nanocompositos de un elemento metálico (plata, cromo, etc.) inmerso en una matriz de carbón amorfo, que puede ser inclusive del tipo diamante (en sus siglas en inglés, Diamond Like Carbon- DLC), es objeto de gran interés científico y técnico, debido en parte a su alta resistencia al desgaste y bajo coeficiente de fricción. Si bien varios grupos han reportado resultados muy importantes en recubrimientos del tipo Metal-C, aún existe una demanda por crear nuevas estructuras en los recubrimientos. En esta tesis, recubrimientos del tipo Ag-carbón amorfo deberán ser depositados por un sistema de magnetron sputtering con un magnetrón desbalanceado de 2" y por la variación de parámetros con el fin de generar una estructura de monocapa; debido a que en el Laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería posee dos sistemas de magnetron sputtering (ver fig.2.1 y fig.2.2) para la producción de películas delgadas de diferentes elementos. Uno de los problemas que se enfrenta en dicho laboratorio es que los magnetrones que fueron adquiridos en el exterior, son de 3" de diámetro, esto equivale a decir que el material a evaporar también debe de tener dicho diámetro. El precio alto de elementos con dicho diámetro y la poca eficiencia de los magnetrones presentes en el laboratorio (debido al desgaste por su uso), nos dio la

posibilidad de trabajar en un proyecto que diseñe y construya un magnetron de 2" de diámetro.



Fig.2.1. Cámara de vacío grande, de la Universidad Nacional de Ingeniería.



Fig.2.2 Cámara de vacío pequeña, de la UNI (En la que se desarrolla esta tesis).

También esperamos cambios importantes en las propiedades del recubrimiento a consecuencia de la variación de parámetros en el sistema de magnetron Sputtering. Los recubrimientos Ag-C serán depositados sobre obleas de silicio. Se utilizarán técnicas experimentales tales como Espectroscopía de Electrones Auger (AES), Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Difracción de rayos x (XRD), y Espectroscopía Raman. Los resultados serán discutidos con el fin de entender el comportamiento de los recubrimientos a consecuencia del uso del gas de acetileno.

Este estudio se apoya con el diseño, construcción y optimización de un magnetrón desbalanceado; ya que este sistema mejora considerablemente la calidad de los recubrimientos; por lo que las líneas del campo magnético son más prolongadas.

2.1 JUSTIFICACIÓN

El proyecto se justifica en los siguientes pilares:

- Diseño, construcción y operatividad de un magnetron desbalanceado de 2” de diámetro a ser instalado dentro del sistema de deposición de películas delgadas denominado “magnetron sputtering” lo que permitirá adquirir blancos de 2” a bajos costos, y además nos ayudara a desarrollar la técnica necesaria para la creación de magnetrones en el Perú, lo que no se puede obtener con los magnetrones encontrados ya en el Laboratorio de Sputtering se cuenta con un magnetron de 3” de diámetro, el costo elevado de los blancos e 3” dificulta la creación de nuevas composiciones de películas, por tanto el trabajo propuesto en esta tesis
- La necesidad de desarrollar y estudiar nuevos tipos de microestructuras en recubrimientos del tipo Ag-carbón amorfo, las cuales presentan aplicaciones en diferentes sectores incluyendo la industria de equipos médicos.

2.2 OBJETIVOS

Objetivo General

El objetivo de esta tesis esta direccionado al diseño, construcción y operación de un magnetron de 2”de diámetro para su instalación en la cámara de deposición de películas delgadas, magnetron sputtering.

Objetivos Específicos

1. Diseñar un magnetrón con imanes de Neodimio.
2. Construir un magnetron desbalanceado para un sistema de magnetron Sputtering y usando un gas reactivo de Acetileno en plasma de Argón.

3. Producir recubrimientos Ag-Carbon amorfo sobre obleas de silicio.

2.3 ANTECEDENTES DEL TRABAJO

Existen trabajos enfocados en el diseño y construcción de un sistema de sputtering [1,2] en los cuales han sido adaptados a su sistema de Sputtering. Pero cada uno enfocado y limitado por las condiciones de la cámara de vacío. Despertando el interés por el estudio de la formación de nuevas películas delgadas con los parámetros adecuados a cada sistema de Sputtering.

Actualmente en Perú, no hay existencia de empresas que se dediquen a la construcción y venta de magnetrones; debido a su alto costo y falta de experiencia para la elaboración de los mismos.

Por ello, este trabajo se enfoca en la adecuación del magnetrón desbalanceado a la cámara de vacío y además probar el funcionamiento del magnetron, realizando el estudio de recubrimientos en base a plata y carbón. Dichas películas serán en un futuro optimizadas para posibles aplicaciones en el ámbito local.

2.4 ALCANCES Y LIMITACIONES DEL PROYECTO

2.4.1 Alcances

De acuerdo con la propuesta se procede a la realización de estudio de recubrimientos a base de Ag-carbon amorfo.

2.4.2 Limitaciones

El diseño se verá limitado a la disponibilidad de piezas en el mercado, en especial los imanes, ya que al adquirirlos depende de la producción del proveedor, costo, forma, tamaño y material de fabricación. Es necesario adecuar el magnetrón al equipo, no el equipo al magnetrón. Es por ello que el magnetrón puede presentar limitaciones de tamaño.

3. MARCO REFERENCIAL

3.1 MARCO CONCEPTUAL

3.1.1 Crecimiento de películas delgadas depositadas por la técnica magnetron sputtering

Magnetron Sputtering es una de las técnicas en alto vacío más usadas para la deposición de películas delgadas sobre sustratos sólidos de diferente composición y estructura. La técnica de Magnetron Sputtering pertenece al conjunto de procesos denominado deposición por vapor físico (en sus siglas en inglés, *Physical Vapor Deposition* PVD). PVD describe de una manera general los procesos de deposición de películas delgadas ocurren en alto vacío y que envuelve el transporte de un material a ser depositado en su fase gaseosa, comúnmente conocido como el blanco, al sustrato que es donde será formado la película delgada. Las técnicas más comunes de PVD son: evaporación térmica, implantación por iones, deposición por láser pulsado y magnetron sputtering (también conocido como pulverización catódica).

3.1.2 Principios básicos de la técnica de pulverización catódica

El principio básico de la técnica de Sputtering se puede entender cuando un electrón (en el gas enrarecido como el argón) es acelerado por un campo eléctrico externo, originando así la ionización del argón y produciendo un electrón adicional. [3]:



Estos dos electrones son acelerados nuevamente por el campo eléctrico produciendo así otros 4 electrones y así sucesivamente hasta producir una nube de electrones y de iones de Ar. La presión no puede ser ni muy baja para crear suficiente carga eléctrica (a partir de la concentración de átomos de Ar) ni demasiada alta para obstruir la aceleración de los electrones. La evaporación ocurre en condiciones de vacío típicamente entre 10^{-4} y 10^{-2} mbar. A continuación, la corriente de iones de Ar es dirigida hacia el target (blanco) ya que este se encuentra a un potencial negativo. Este target es un disco de un material conductor que provee de la materia prima necesaria para la fabricación del recubrimiento o película delgada.

Mientras los iones de Ar impactan en la superficie del target, los átomos son expulsados de este por colisiones entre los iones de Ar y los del target. Para aumentar el número de colisiones, el target es puesto sobre un magneto con un determinado perfil de líneas de campo magnético para confinar los electrones y aumentar su trayectoria ionizando más átomos de Ar. Finalmente, el alto número de impactos de los iones de Ar contra el target incrementa la temperatura por lo que es necesaria la implementación de un Sistema de Refrigeración por agua fría. Las condiciones físicas necesarias para la formación del plasma así como el proceso de estabilización de la técnica de sputtering, están descritos en diversos libros, principalmente en el de “*Sputter Deposition*” por William D. Westwood [3-7].

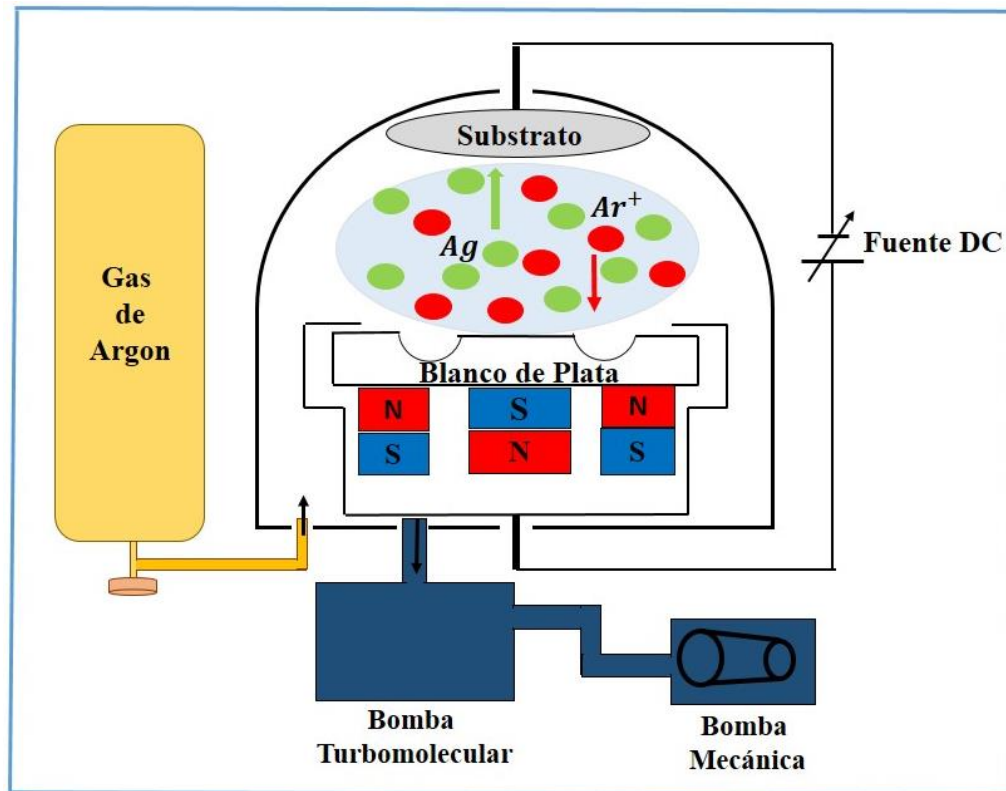


Fig.3.1.2.1. Esquema simplificado de un sistema *magnetron Sputtering*.

3.1.3 Sputtering DC

El sistema de sputtering d.c o diodo d.c se realiza en cámaras de vacío como la ilustrada en la fig.3.1.3.1. Dentro de esta cámara se encuentra el sustrato que se pone a un potencial positivo y el blanco se utiliza como cátodo. El proceso se inicia con la evacuación del aire en la cámara que se inicia con la bomba mecánica hasta llegar a una presión 1×10^{-2} mbar, presión en la cual se enciende la bomba turbo-molecular que logra llegar hasta una presión de fondo de 6×10^{-6} mbar. En estas condiciones, la cámara se llena controla baja corriente (100 a 500 mA) entre el ánodo y cátodo, con lo que se produce una descarga eléctrica brillante con la respectiva ionización del gas, la cual se automantiene debido a la emisión de electrones desde el cátodo. Los iones positivos se aceleran contra el blanco (cargado negativamente) produciendo así la suficiente transferencia de energía y momento para pulverizar los átomos del blanco, que luego son depositados sobre el sustrato [8].

En el Sputtering d.c el gas inerte no participa en la formación de compuestos sobre el blanco o sustrato, su función principal es generar el plasma y pulverizar el material del cátodo. Sin embargo, este sistema puede ser reactivo cuando se adiciona un segundo gas que participe en la formación de un compuesto o nanocompositos, por ejemplo el acetileno, que reacciona con los átomos pulverizados del blanco sobre la superficie del sustrato se descompone llegando a formar así una película delgada de carburo de Me.



Fig. 3.1.3.1. Fuente DC del laboratorio de Sputtering de la UNI.

3.1.4 Sputtering con Magnetron Balanceado “MB”

El magnetron está compuesto por un juego de imanes permanentes, un cátodo, un ánodo y un sistema de enfriamiento, tal como se muestra en la fig.3.1.4.1. Este sistema busca aumentar las densidades del plasma sobre el blanco por la combinación de campos magnéticos y eléctricos. El blanco está polarizado negativamente, el campo magnético se genera mediante unos imanes permanentes. Este proceso confina los electrones secundarios, que permiten aumentar el promedio de colisiones ionizantes y la velocidad de pulverización, así como la cantidad de material depositado sobre los sustratos. En este sistema el número de líneas de campo que salen del imán en el borde del target es igual al número de líneas en el centro del target. Para ciertas aplicaciones, se ha encontrado que es conveniente que esto no sea así.

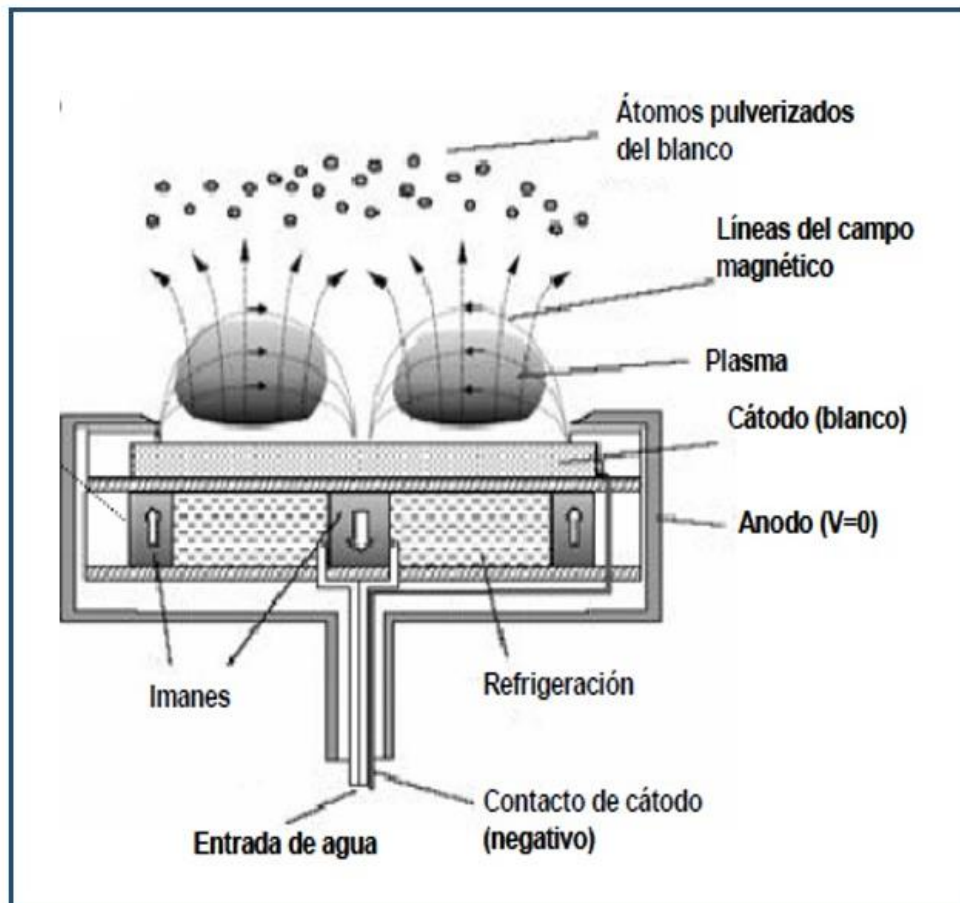


Fig.3.1.4.1 Magnetron convencional utilizado en un sistema de Sputtering [9].

3.1.5 Sputtering con magnetron desbalanceado “UBM”

Cuando el número de líneas de fuerza en el centro del target es mayor se dice que el sistema es un magnetron sputtering desbalanceado del tipo 1 y si el número de líneas de campo es mayor en el borde, se dice que el sistema es magnetron sputtering desbalanceado de tipo 2. Una de las ventajas del sistema desbalanceado es que algunas líneas de campo pasarán cerca al sustrato, lo que aumentará el número de iones en esa región y hará posible un bombardeo iónico al recubrimiento que se está depositando sin necesidad de polarización negativa del sustrato.

Window y Savvides propusieron que incrementando el campo magnético en los magnetos externos, algunas de las líneas del campo magnético se dirigen hacia el sustrato, de esta forma algunos electrones que se encuentran confinados en el blanco pueden seguir

en forma de trayectorias helicoidales las líneas de campo magnético, en dirección al sustrato, la cual ha demostrado ser eficiente para modificar la microestructura de las películas y en particular para formar depósitos con mayor densidad y menor rugosidad.

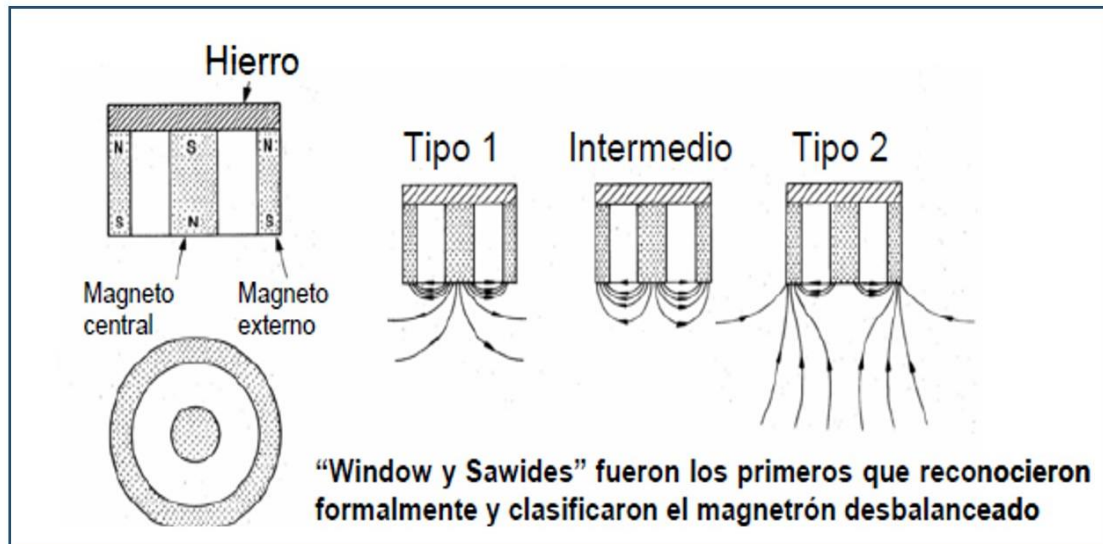


Fig.3.1.5.1 Esquema del trabajo de Window y Savvides sobre magnetron desbalanceado en 1986

[10].

3.1.6 Imanes de Neodimio

Un imán de Neodimio es el tipo de imán de tierras raras que son más extensamente utilizados; es un imán permanente hecho de una aleación de neodimio, hierro y boro; que posee una potencia de siete a diez veces superior a los materiales magnéticos tradicionales. Estos imanes son el tipo de imán permanentes de mayor potencia hecho por el hombre.



Fig.3.1.6.1 Imanes de Neodimio utilizados para el magnetron desbalanceado de 2” de diámetro.

3.2 MARCO TEÓRICO

3.2.1 Generación de descarga Luminosa y Plasma

Descarga luminosa es el fenómeno que se produce en la cámara simultáneamente al proceso de sputtering. Cuando los átomos del gas inerte (argón) son sometidos a un campo eléctrico, se ionizan y son acelerados hacia el blanco del cual extraen átomos, obteniendo así una mezcla de: iones y átomos neutros de argón, electrones, átomos neutros e iones del material del blanco.

Esta mezcla de átomos, iones y electrones que emiten radiación electromagnética en un amplio rango del espectro con un máximo de intensidad en una determinada frecuencia del visible es lo que se conoce como descarga luminosa (glow discharge). Por otro lado, B. Chapman [4] define *plasma* de la siguiente manera: “Un gas parcialmente ionizado que consiste de igual número de cargas positivas y negativas, y un número diferente de moléculas neutras no ionizadas”. Podemos decir entonces que el fenómeno de descarga luminosa es un caso particular de plasma y que el ambiente en el cual se realiza el proceso de sputtering es un plasma o una descarga luminosa. En este tipo de plasmas, el grado de ionización es típicamente de 10^{-4} mbar, de modo que el plasma consiste mayoritariamente de partículas neutras. La fig.3.2.1.1 muestra una vista del plasma, que se visualiza a través de una ventana de la cámara de vacío, durante la deposición de recubrimientos en el laboratorio de Física de la Universidad Nacional de Ingeniería.



Fig.3.2.1.1 Vista de la descarga luminosa(o plasma) durante la deposición de películas delgadas por técnica de magnetron Sputtering. (Izq.) magnetron de 3". (Der.) Magnetron de 2".

3.2.2 Crecimiento de Películas Delgadas

Podemos entender el estado inicial del crecimiento de una película delgada, esto es en su fase de nucleación, a través de tres etapas tal como es mostrado en la fig.3.2.2.1. Primero, los átomos incidentes transfieren su energía cinética al sustrato y se convierten en los denominados “adatamos”, átomos débilmente enlazados los unos a los otros a través de la energía superficial formada sobre el sustrato. Estos adatamos se podrán difundir sobre la superficie del sustrato hasta que son desabsorvidos por evaporación o pulverización, o se quedaran atrapados en las imperfecciones de la superficie del sustrato, o también formando conglomerados estables con otros átomos sobre la superficie. A temperaturas lo suficientemente altas, los átomos reajustan sus posiciones dentro de la red por un proceso físico conocido como difusión en el *bulk* [11-18].

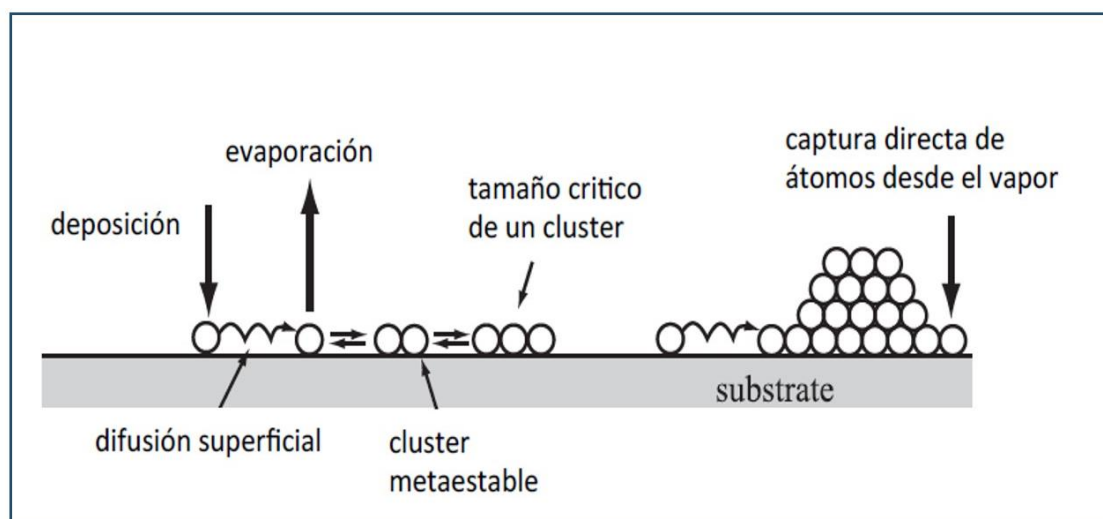


Fig.3.2.2.1 Representación esquemática del proceso que da a la nucleación y crecimiento de una película delgada [17].

Es generalmente aceptado la idea que la difusión superficial y la difusión sobre todo el *bulk* del material son los procesos atómicos más determinantes en la evolución de la formación de la estructura de una película delgada [14]. La difusión superficial corresponde a la movilidad de los adátomos el cual está influenciado por los diferentes parámetros de deposición tales como la temperatura de deposición sobre el sustrato, presión del gas y la energía del bombardeo iónico. La difusión sobre el bulk es principalmente dependiente de la temperatura de deposición. Movchan y Demchishin derivaron a partir de sus estudios sobre películas delgadas de diferentes metales evaporados y de óxidos metálicos, un modelo de estructura de zonas para la estructura interna de las películas delgadas [16]. Dicho modelo se encuentra esquemáticamente representado en la fig.3.2.2.2. Esta estructura de zonas depende de la razón de la temperatura de deposición T sobre el sustrato y la temperatura de fusión T_m del material a ser depositado, la cual es conocida como la temperatura homóloga (T/T_m). La Zona 1 consiste de una microestructura columnar con amplios bordes entre los granos los cuales son formados principalmente por efectos de sombreado y la poca movilidad que presentan los adátomos [17]. La Zona 2 es también de estructura columnar pero los bordes entre los granos son muy estrechos y sobre los granos tienden a ser más anchos. La energía aplicada sobre la película es suficiente para el proceso de difusión de los adátomos en la superficie.

A temperaturas mayores la difusión del bulk aparece y a consecuencia del aumento de la movilidad de los bordes entre los granos, el promedio del tamaño de los granos se

incrementa (Zona 3). En esta estructura (zona 3) la película se asemeja mucho a la estructura de un material térmicamente tratado. Sin embargo, Barna y Adamik mostraron que los granos tri-dimensionales en la zona 3 indican la interrupción del crecimiento del cristal debido a inhibidores y que el desarrollo de esta estructura puede ser encontrado en cualquier temperatura del sustrato [14].

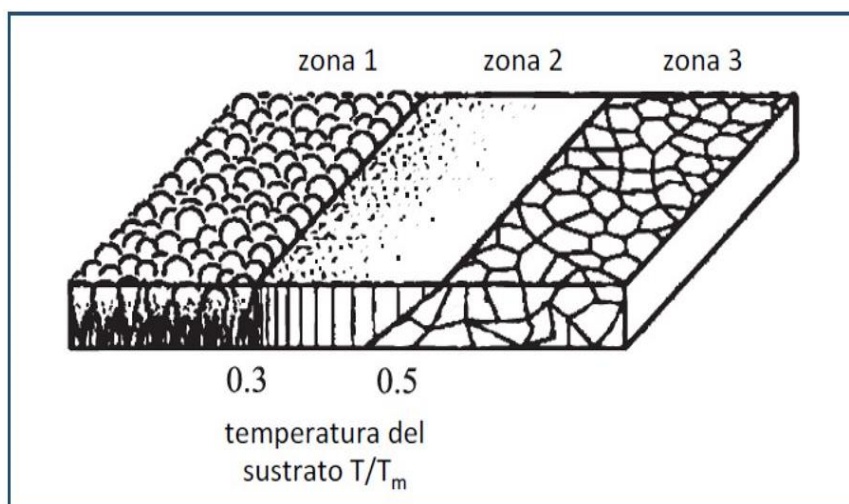


Fig.3.2.2.2 Modelo de estructuras de Zonas para el crecimiento de películas delgadas, de acuerdo a Movchan y Demchishim [14].

Thornton extendió el modelo de estructura de zonas para películas metálicas depositadas por sputtering en función de la presión del gas (fig.3.2.2.3) [13]. Thornton identificó la denominada zona de transición, zona T, entre las zonas 1 y 2, donde la difusión de superficie se torna importante y es caracterizado por un arreglo denso de granos fibrosos pobremente definidos [13]. En esta zona toma lugar el engrosamiento de los granos durante la coalescencia de las islas iniciales formadas en la película, sin embargo, los bordes entre granos permanecen inmóviles en toda la película delgada.

Un aumento en la presión del gas inerte afecta la microestructura a través de diferentes mecanismos [5]. Como el libre camino medio de las partículas pulverizadas decrece hasta el orden de la distancia blanco-sustrato, la componente oblicua del flujo de deposición aumenta debido al proceso de dispersión dando como resultado a estructuras más abiertas. Una presión menor aumenta el bombardeo de partículas energéticas sobre la película en crecimiento, dando lugar a un aumento en la movilidad de los adatomos y la densificación de la película [13,18].

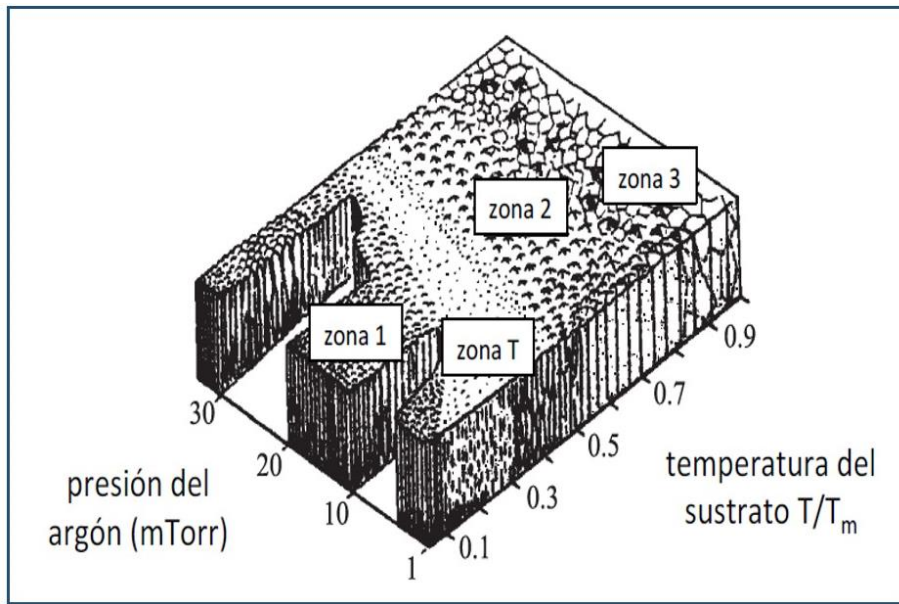


Fig.3.2.2.3 Diagrama de la estructura de Zonas mostrando esquemáticamente la microestructura de la película depositada por Sputtering en función de la temperatura de crecimiento de la película y la presión de argón [14].

3.2.3 Espectroscopía Electrónica Auger

El fundamento de Espectroscopía de Electrones Auger se puede explicar en el esquema de la fig.3.2.3.1. Un haz de rayos X o un electrón incide sobre un átomo de la muestra y extrae un electrón A de la capa más profunda (K). El hueco (orbital vacío) dejado por el electrón saliente es ocupado por un electrón B de una capa de mayor energía (L1 por ejemplo). El fotón emitido por el electrón que pasa a un nivel inferior choca con un electrón C de un nivel superior y lo extrae del átomo. El electrón que sale del átomo es llamado electrón *Auger*. En la fig. 3.2.3.2 se visualiza el equipo de espectroscopía Auger del laboratorio de Sputtering de la Universidad Nacional de Ingeniería.

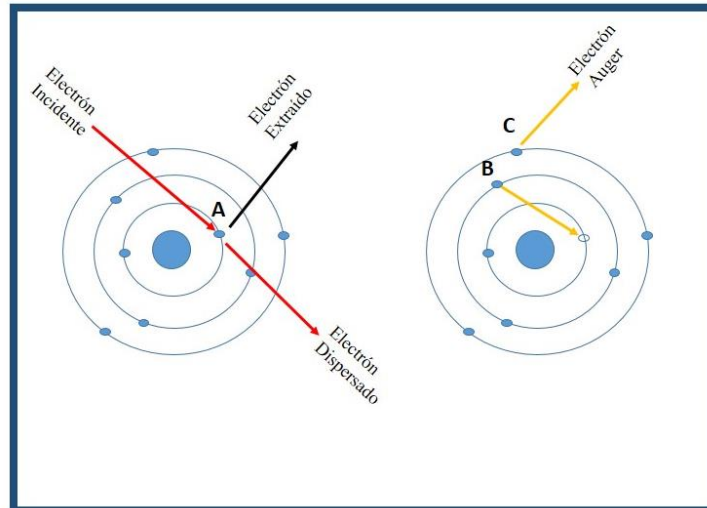


Fig.3.2.3.1 Esquema para explicar fundamento de la Espectroscopía de los Electrones Auger (AES).



Figura 3.2.3.2 Equipo de Espectroscopía Electrónica Auger de Laboratorio de Sputtering de la UNI.

3.2.4 Difracción de rayos x (XRD)

En un experimento de Difracción de Rayos X, un haz monocromático de rayos X de longitud de onda incide sobre una muestra de algunos mm^3 , generalmente policristalina. Como consecuencia de la interacción radiación- materia, los electrones de la muestra reemiten rayos X de la misma longitud de onda (dispersión elástica), en todas direcciones posibles. Los rayos dispersados son detectados por un detector móvil colocado a una distancia del orden de un metro de la muestra. La radiación que llega al detector es la superposición de la radiación emitida por todos los electrones de la muestra. Esta

superposición será constructiva solo en ciertas posiciones del detector, concretamente, cuando se satisface la condición de Laue:

$$K_{disp} = K_{inc} + g \quad (2)$$

Donde K_{inc} y K_{disp} son los vectores de onda de los rayos incidentes y dispersado respectivamente y g es un vector de la red cristalina de la muestra.

Es más común analizar este fenómeno considerando que la muestra está constituida por familias de planos paralelos semitransparentes como se muestra en la fig.3.2.4.1. La interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia de camino óptico entre los rayos 1 y 2 es el producto de un número entero por la longitud de onda de los rayos X. La diferencia de camino entre los rayos incidentes 1 y 2 es BD, mientras que para los rayos difractados 1 y 2 es BC:

$$\overline{BC} + \overline{BD} = n\lambda \quad (3)$$

Donde $\overline{BD} = d \sin\theta$ y $\overline{BC} = d \sin\theta$, por lo tanto:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (4)$$

La ecuación (3) es conocida como la Ley de Bragg (Guinebretiére, 2007).

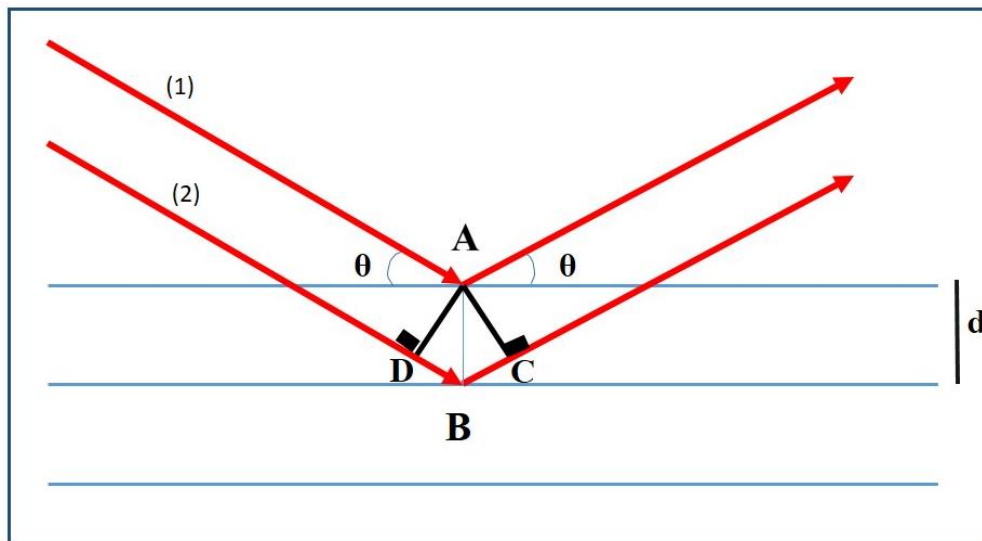


Fig.3.2.4.1. Esquema para explicar la ley de Bragg (René, 2007).



Fig.3.2.4.2 Equipo de Difracción de Rayos X de la UNI.

3.2.5 Espectroscopía Rama

La Espectroscopia de Raman es una herramienta popular, no destructiva, de sondeo ambiental para caracterizar la estructura y por lo general impone muy poca restricción sobre el tamaño del sustrato.

El análisis de Espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material luego de hacer incidir sobre éste un haz de luz monocromática, la parte que es dispersada elásticamente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta información alguna del material. Sin embargo, una pequeña parte de la luz es dispersada inelásticamente como resultado de la interacción entre la luz y el material, esta luz presenta cambios de frecuencia, los que llevan información de la composición de la muestra y se le conoce como dispersión Raman. Un esquema del equipo Raman se muestra en la Figura 3.2.5.1 y en la Figura 3.2.5.2 se muestra el equipo Raman del Laboratorio de Química de la U.N.I.; equipo con el cual se analizaron las películas delgadas Ag-C.

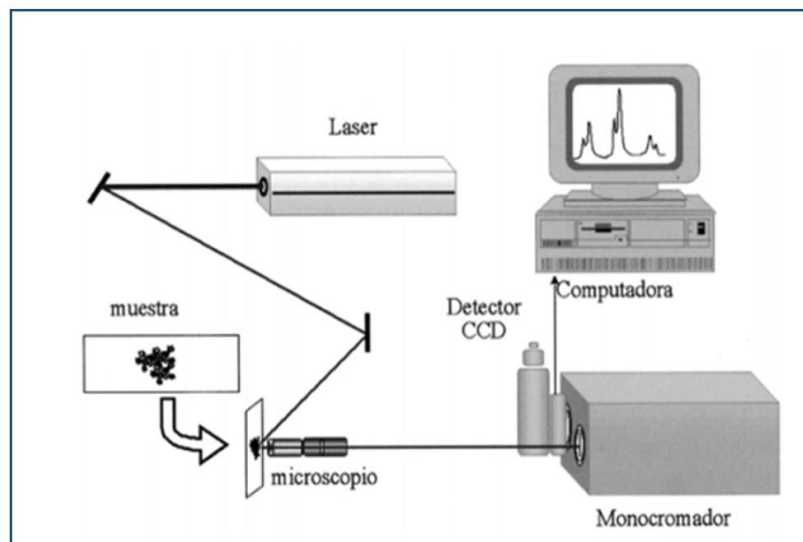


Fig.3.2.5.1 Esquema de equipo Raman.



Fig.3.2.5.2 Equipo de Espectroscopía Raman del laboratorio de Química de la UNI.

4. METODOLOGÍA

4.1 ENFOQUE DE LA INVESTIGACIÓN

El enfoque de la investigación es de diseño experimental; ya que se diseñará, construirá y se pondrá en operatividad un magnetron desbalanceado de 2“ de diámetro.

4.2 RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN

Esta tesis está direccionado al diseño, construcción y operación de un magnetron para su instalación en la cámara de deposición de películas delgadas, magnetron sputtering, y a la obtención de información experimental relevante acerca del proceso de deposición, y las propiedades físicas y químicas de recubrimientos de Ag-carbón amorfo depositadas por magnetron sputtering a través de la variación del flujo de acetileno aplicada al magnetron, con la finalidad de hacer recubrimientos protectores en base a carbón.

Las películas de Ag-C (plata-carbono) y Ag-DLC (plata-carbón tipo diamante), que están compuestas de plata y carbono amorfo, han atraído un creciente interés científico e industrial en gran medida al hecho de que las películas presentan propiedades interesantes como bajo coeficiente de fricción, baja reacción química y propiedades antibacterianas, que constituye una película multifuncional atractivo para la industria biomédica [19-35].

Dependiendo de la relación obtenida del carbon sp^3/sp^2 , los recubrimientos de Ag-C pueden también derivar a un recubrimiento de Ag-DLC, los cuales muestran alta resistencia al desgaste y alta dureza en comparación a recubrimientos de Ag-C. Recubrimientos de Ag-C y Ag-DLC pueden ser preparadas por varias técnicas de deposición, incluyendo *Physical Vapor Deposition* (PVD). Los recubrimientos de Ag-C y Ag-DLC se depositan comúnmente por pulverización catódica de Ag en un ambiente mixto de argón con acetileno.

Para entender la relación estructura- propiedad de los recubrimientos de Ag-C y Ag-DLC, y en su última estancia, predecir su comportamiento físico, es imprescindible reunir tanta información sobre morfología, composición de fase y la microestructura como sea

posible. En este sentido, las técnicas avanzadas de deposición y caracterización para recubrimientos de Ag-C y Ag-DLC son necesarias para obtener una comprensión más profunda de la relación entre las condiciones del proceso de Sputtering y las propiedades de la película. Durante los últimos años, se ha dedicado mucho trabajo al estudio y a la comprensión de las propiedades de las películas Ag-C y Ag-DLC. Estos trabajos han demostrado que la microestructura, propiedades mecánicas y antibacterianas de estos materiales dependen en gran medida de las condiciones de deposición. Choi et al., Utilizando un sistema híbrido de deposición de haz de iones, estudiaron la composición, la microestructura y las propiedades mecánicas de recubrimientos Ag-C depositadas sobre Si (100), en función de la fracción de argón / acetileno [20]. Ellos encontraron que al aumentar la fracción de argón en el plasma, la concentración de plata aumenta. Además, la dureza y el esfuerzo de compresión de las películas de Ag-DLC disminuyen con el contenido de la plata. Los autores relacionaron sus resultados con la variación de la composición química en la película y con la relación de unión sp^2/sp^3 . Wang y Cols., Estudiaron la microestructura y las propiedades mecánicas de las películas Ag-C depositadas por PVD magnetron sputtering sobre sustrato de silicio, en función del contenido de plata [24]. Ellos encontraron que el estrés intrínseco compresivo disminuye con el contenido de la plata en la matriz DLC, mientras que la dureza presenta un valor máximo al contenido de plata de alrededor del 10%.

Estos resultados se asociaron al contenido y tamaño de los granos a nivel nanométrico de plata en las películas de Ag-DLC. Garcia- Zarco et al., Estudiaron la influencia de la fuente de alimentación del magnetron y la distancia del sustrato objetivo sobre la estructura y composición del nanocompuesto a-C: Películas de Ag depositadas por magnetron sputtering de PVD [26]. Ellos encontraron una nanoestructura de clusters cristalinos de plata uniformemente distribuidos en la matriz de carbono amorfo con una potencia de cátodo de 40 W y una distancia de objeto de 28 mm.

5. DESARROLLO

5.1 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL MAGNETRON

El campo magnético es la clave del magnetrón, las líneas de campo que se establezcan sobre el blanco determinarán la forma del plasma.

Para el diseño del magnetrón desbalanceado se debe establecer una idea general de capacidad y forma, por una parte está definido por el blanco (este posee un diámetro de 2”) y por el tamaño de la cámara de vacío del laboratorio de Sputtering de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Este blanco es el que provee el material de aporte al recubrimiento, una característica importante en el proceso de Sputtering es que aproximadamente el 20% de la energía entregada por la fuente es consumido por el plasma en el desprendimiento de partículas y el 80% restante se convierte en calor.

Las altas temperaturas pueden afectar características físicas del blanco o de los imanes, que deben estar lo más cerca posible al blanco y todos los materiales ferromagnéticos por encima de cierta temperatura pierden sus características magnéticas totalmente, esta se denomina temperatura de Curie. Esto genera la necesidad de refrigerar el blanco en lo cual circulará agua.

La gran ventaja de diseñar y construir un magnetron para blancos de 2” de diámetro; es que se minimiza el costo elevado de un magnetrón comercial (Figura 5.1.1 aproximadamente \$ 2500.00); así como se adecua el sistema de refrigeración para nuestro uso.



Fig.5.1.1. Magnetron comercial (www. Lesker.com).

En la Figura 5.1.2 se muestra el diseño realizado con el programa de AutoCAD; en la cual nos muestra las diferentes piezas que son indispensable para su construcción. También se pueden observar las medidas y estructura de cada pieza en el anexo correspondiente de esta tesis.

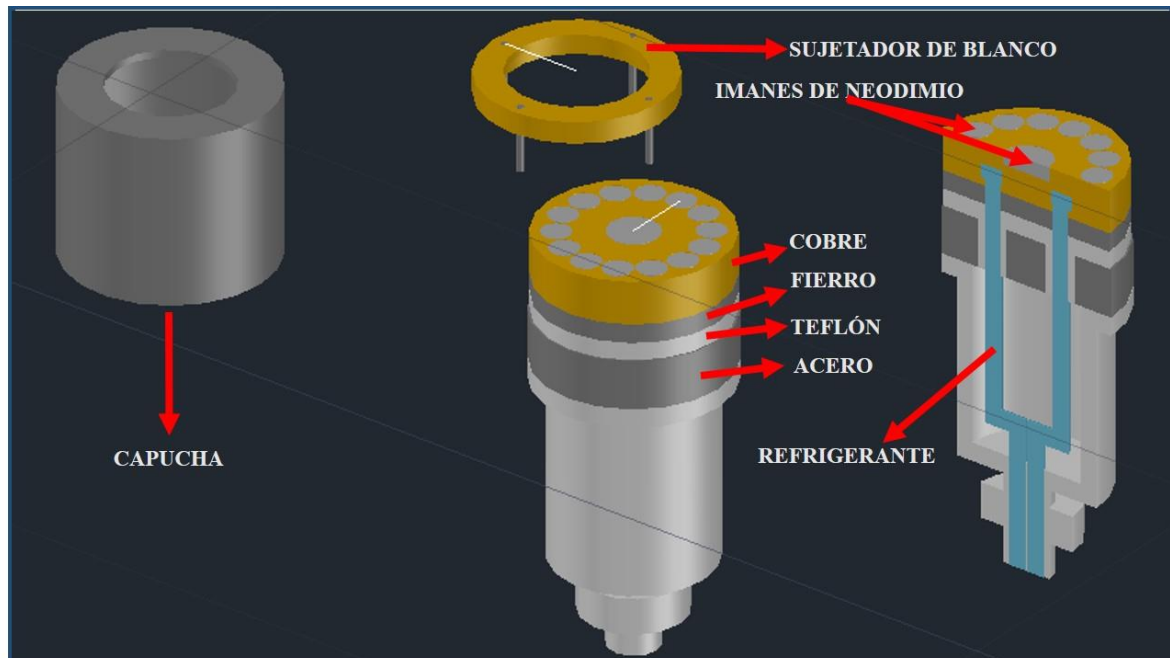


Fig.5.1.2. Diseño del magnetron desbalanceado de 2" en AutoCAD Program.

En la Figura 5.1.3 (a) se muestra el magnetron en la etapa final de la construcción; las piezas fueron realizadas por el personal técnico de la Universidad Nacional de Ingeniería, las soldaduras de plata que es de vital importancia para evitar fugas de agua, fue realizado en las Malvinas (Lima) por la mayor accesibilidad con el trabajo en esta soldadura de este tipo. Finalmente las conexiones eléctricas se realizaron en el laboratorio de Sputtering de la UNI.

En la Figura 5.1.3 (b) observamos un blanco de plata con pureza al 99.99% de 2" de diámetro; importado de Aja International, Inc. Este blanco es utilizado para la formación de las películas delgadas de Ag-Carbon amorfo.



(a)



(b)

Fig.5.1.3. (a) magnetrón para un blanco de 2".
(b)Blanco de Plata (99.99% de pureza).

5.1.1 Optimización y operatividad del magnetron desbalanceado

Una vez construido el magnetron, se puso a prueba para verificar su funcionamiento. Se instaló en la cámara para iniciar con la prueba de vacío (Fig.5.1.1.1). Con la bomba mecánica se logró una presión de 2×10^{-1} mbar; seguidamente con la bomba turbomolecular hasta una presión de 1×10^{-5} mbar.



Fig.5.1.1.1 Instalación del magnetron a la cámara de vacío.

Obtenida la presión adecuada (1×10^{-5} mbar), se inyecta argón a la cámara para realizar el proceso de Sputtering.

En la figura 5.1.1.2 se observa con claridad el plasma generado en el interior de la cámara (Luz luminosa color morado); realizado con un flujo de argón de 6 sccm y con una corriente de 180 mA; lo que demuestra totalmente el funcionamiento del magnetron desbalanceado.



Fig.5.1.1.2 Funcionamiento del magnetron desbalanceado de 2”.

6 RESULTADOS

6.1 DETALLES EXPERIMENTALES

Películas delgadas de Ag-C fueron producidos por magnetron Sputtering. En la fig.6.1.1 se muestra el esquema experimental usado en la preparación de muestras. Las películas fueron producidas por magnetron Sputtering usando una corriente de 180mA al cátodo del tipo DC (corriente directa) sobre un blanco de Plata (Ag) de 2" de diámetro, en un plasma de argón/acetileno. Las películas fueron depositadas sobre obleas de silicio durante un tiempo de 90 minutos. Antes de la deposición la cámara fue evacuada hasta 1×10^{-5} mbar, para lo cual había que realizar un proceso de desorción por 2 horas. La distancia de blanco-sustrato fue de 6 cm.

Durante la deposición de los recubrimientos la temperatura del sustrato fue de 200 °C, 300 °C y as-deposited (60°C). El flujo de argón fue mantenido constante en 6 sccm (en sus siglas en inglés, *standard centimeter cubic per minute*), mientras que el flujo de acetileno fue variado entre 0 y 1 sccm.

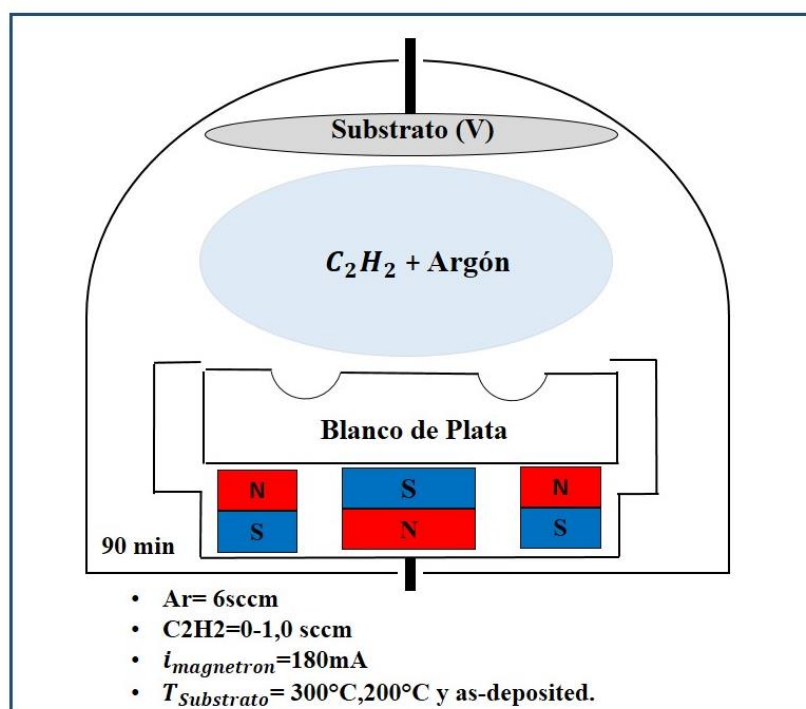


Fig.6.1.1 Representación esquemática del proceso de deposición de las películas delgadas de Ag-C sobre las obleas de silicio.

6.2 PRESIÓN BASE

Se realizó el estudio de la presión generada por la bomba de vacío en función del tiempo, y se observó que el vacío de 5×10^{-5} mbar llega aproximadamente en el transcurso de 3 horas (Ver Fig.6.2.1).

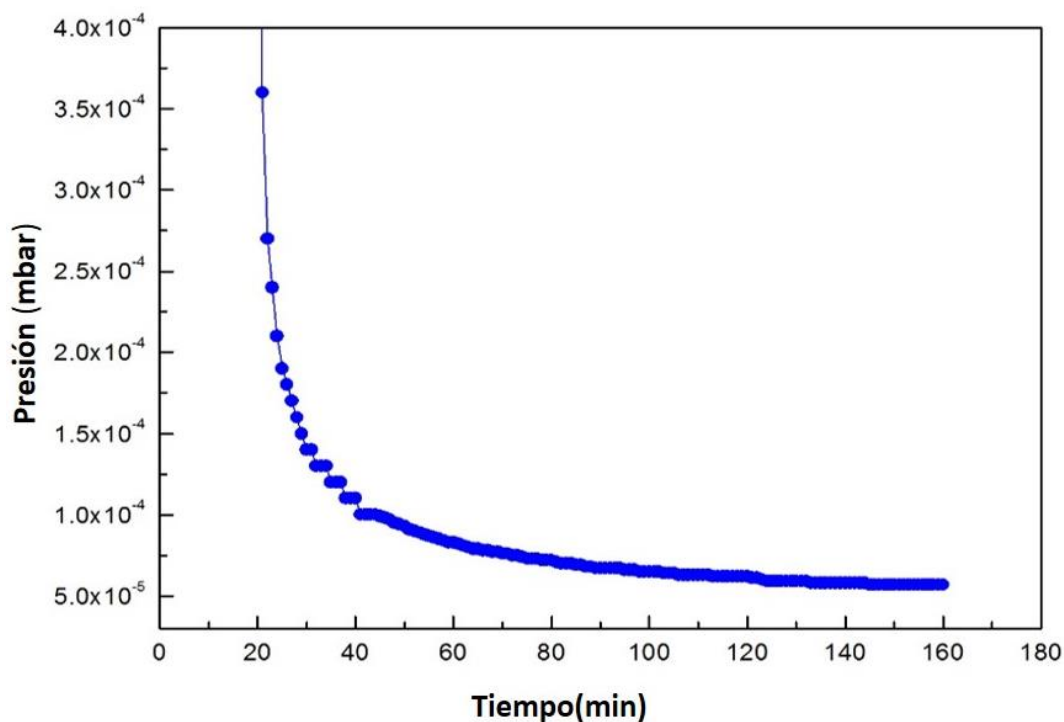


Fig.6.2.1 Presión en función del tiempo.

Para determinar el espesor de las películas realizamos el siguiente equipo:

6.2.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

La fig.6.2.1.1 muestra el equipo de Microscopio Electrónico de Barrido que se encuentra en el laboratorio de Ingeniería Física de la UNI; donde se observará las micrografías del espesor y la morfología de películas delgadas de Ag-Carbon amorfo fueron estudiadas en la Universidad del Bio Bio (Concepción -Chile).



Fig.6.2.1.1 Microscopio electrónico de barrido del laboratorio de Ingeniería Física de la UNI.

Continuando con el procedimiento el espesor de los recubrimientos fue determinado por el microscopio electrónico de barrido (SEM). El espesor de la película delgada de Ag-C se muestra en la figura 6.2.1.2; donde el espesor de estas películas son de $3.4 \mu\text{m}$.

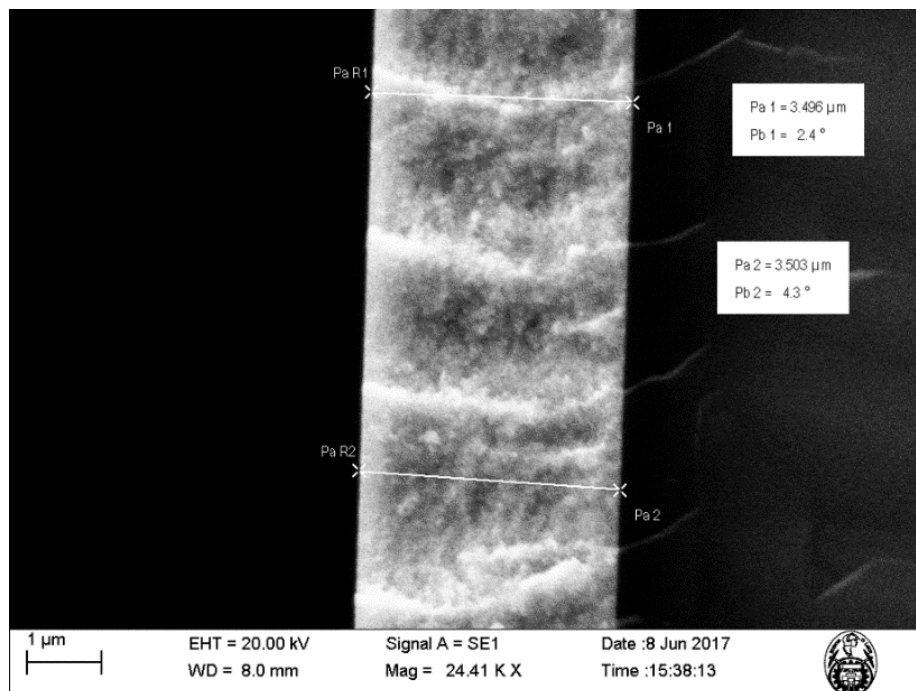


Fig.6.2.1.2 Espesor de la película delgada de Ag (SEM).

Se observó la razón de crecimiento por minuto (Fig. 6.2.1.3) de las películas delgadas en función de la potencia DC aplicada al magnetrón:

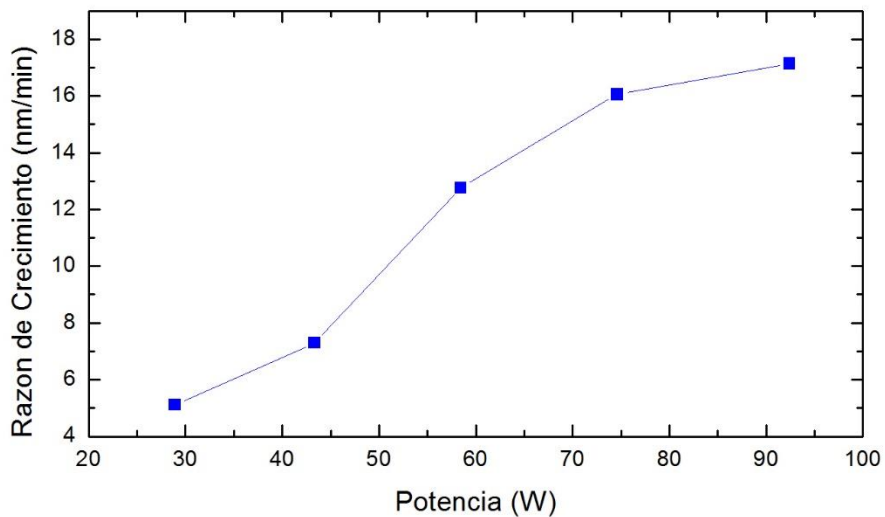
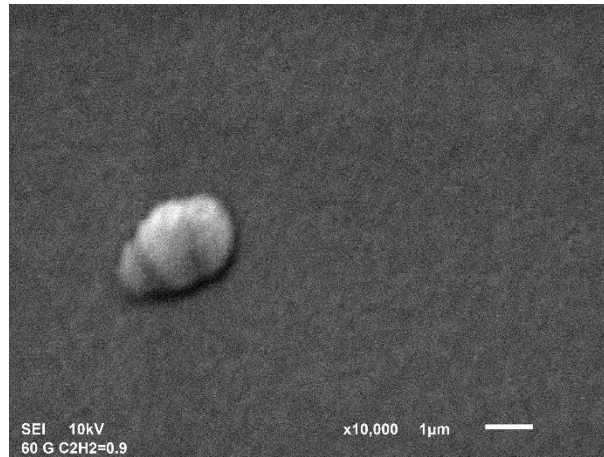


Fig.6.2.1.3 Razón de crecimiento del espesor de la película en función de la potencia DC.

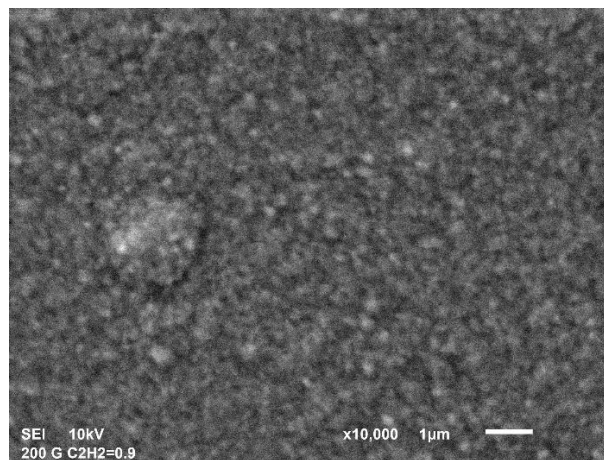
6.2.1.1 Morfología de los recubrimientos

Desde la micrografía SEM de las películas Ag-C, se puede observar la textura de las películas de grafito crecidas. Sin embargo, la naturaleza nanocristalina de la película crecida sobre sustratos mantenidos a temperatura más alta es evidente a partir de la figura 6.2.1.1.1 (b y c).

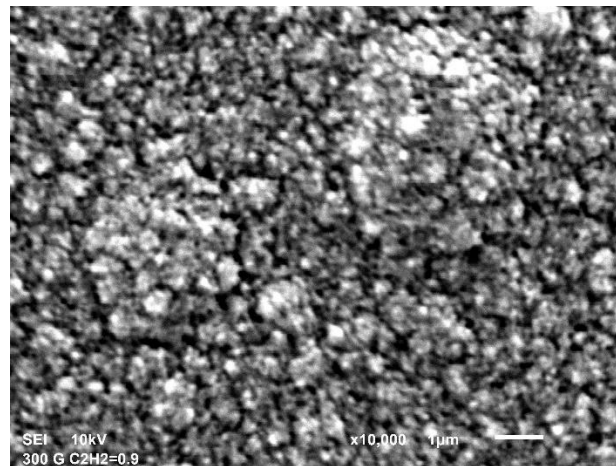
Se puede observar que a medida que se aplica mayor temperatura al sustrato, el tamaño de grano del recubrimiento aumenta debido a la cristalización de las mismas.



(a)



(b)



(c)

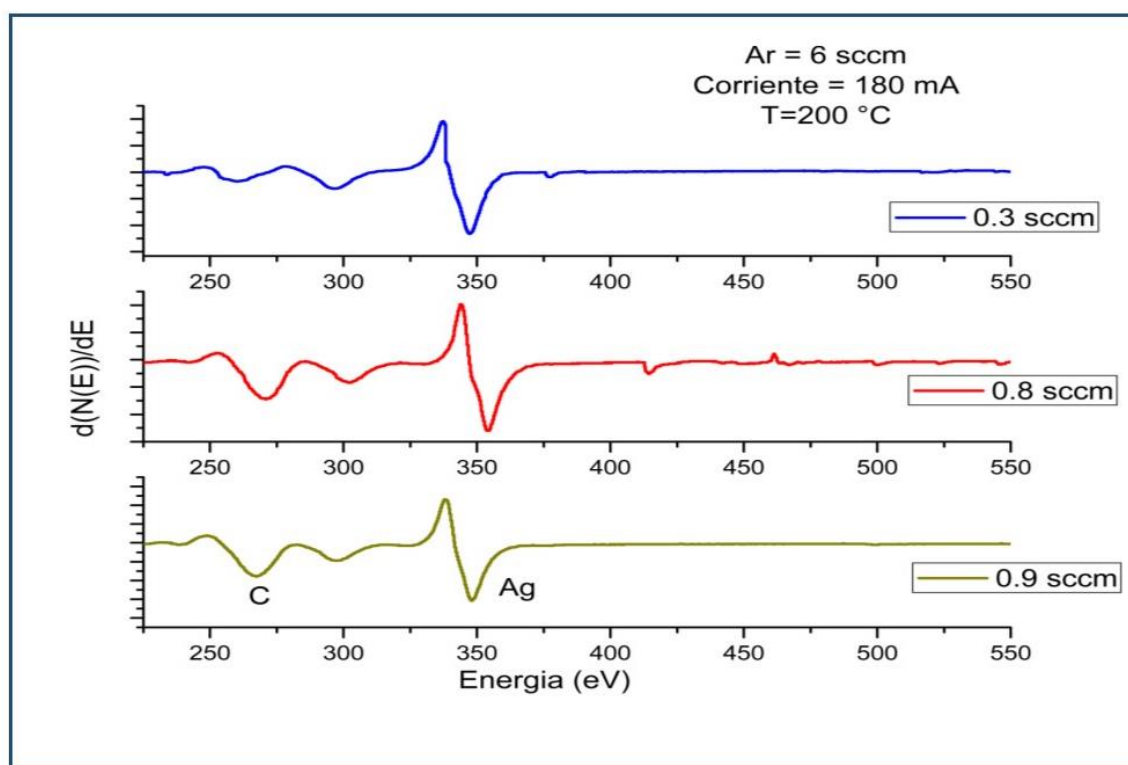
Fig.6.2.1.1.1 Imágenes de SEM de recubrimientos Ag-Carbon amorfo. (a) T=as-deposited (b) T=200°C (c) T=300°C

6.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

Se ha utilizado Espectroscopía de Electrones Auger para estudiar la composición química de nuestros recubrimientos (AES).

6.3.1 Análisis por AES en nuestro laboratorio

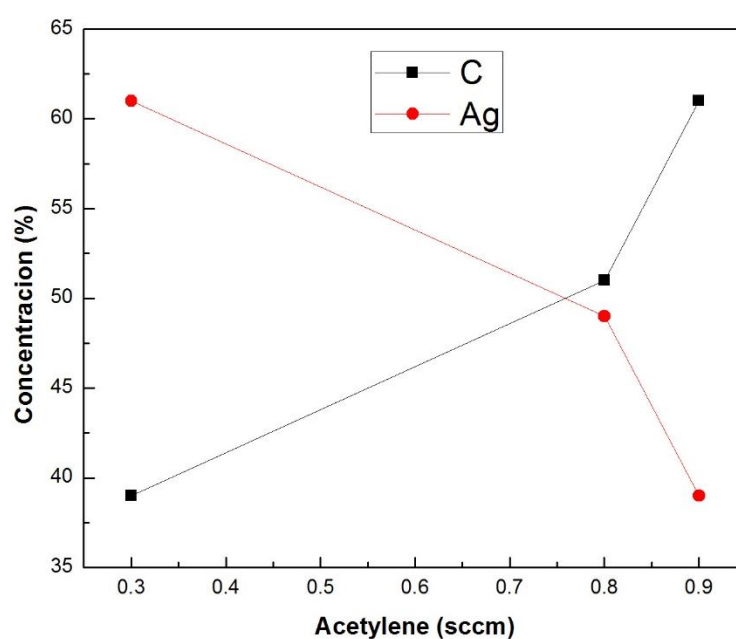
La fig.6.3.1.1 muestra las concentraciones de Carbón y Plata el porcentaje atómico (%) determinados por AES en los recubrimientos de Ag-C en función de la variación de acetileno. De la figura es evidente que cuando el flujo de acetileno se incrementa de 0 a 1 sccm en el plasma, la concentración de carbón aumenta monotónicamente desde 39 a 61 %, mientras que la Plata decrece desde 61 a 39%. El aumento de la concentración de carbón puede ser debido al aumento en la razón de descomposición del gas de hidrocarburo en el plasma cuando se aumenta el flujo de acetileno. La disminución en la concentración de Plata puede ser asociado a un cada vez menor *sputtering yield*, debido a la contaminación del blanco de Ag-C.



(a)

Acetylene Flow (sccm)	C (C)%	C(Ag)%
0.3	39	61
0.8	51	49
0.9	61	39

(b)



(c)

Fig.6.3.1.1 (a) Espectroscopía de Electrones Auger de Ag-C mostrando variación de flujo de acetileno. (b) Tabla de concentración (%) de Ag y C. (c) Gráfica de tabla de concentración.

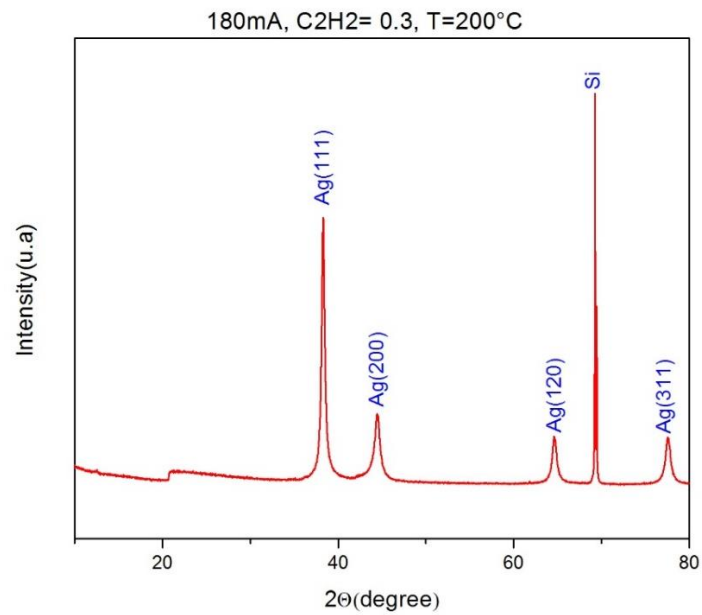
6.4 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS RECUBRIMIENTOS

Describiremos el resultado de los experimentos realizados para determinar la estructura de los recubrimientos de Ag-C. Las técnicas usadas son:

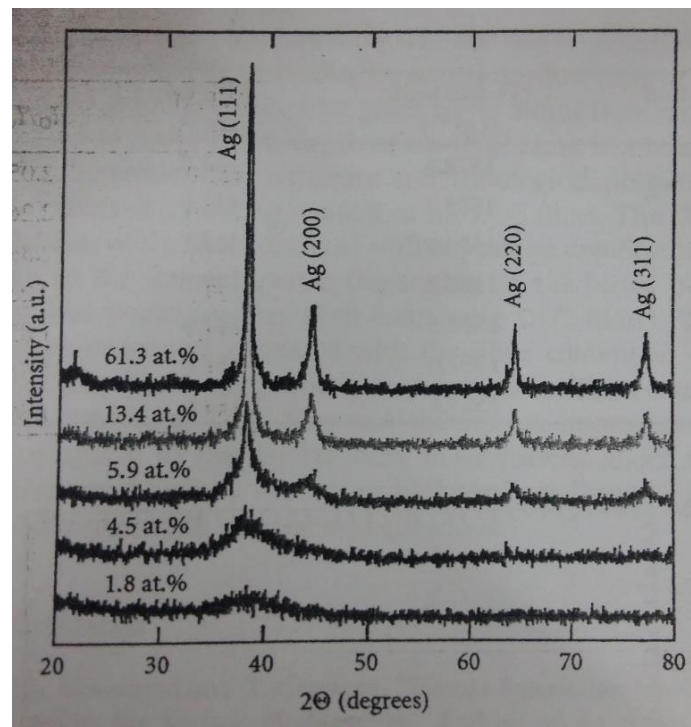
6.4.1 Difracción de Rayos X

En la fig.6.4.1.1 (a) se muestra el espectro de RDX obtenido de Ag-C que ha sido comparado con el resultado obtenido de la figura 28 (b); en la que nos muestra que en este trabajo [30], a medida que la concentración de plata disminuye la intensidad de los picos

decrecen; por lo que a mayor concentración de plata no se es capaz de formar un recubrimiento de Ag-DLC.



(a)



(b)

Fig.6.4.1.1 (a) Espectro de XDR obtenido de película delgada Ag-C. (b) Espectro de XRD de películas de Ag-DLC con cantidad creciente de Plata [30].

6.5.1 Espectroscopía Raman

En espectroscopía Raman se determina el contenido relativo de los enlaces sp^2 y sp^3 . La fracción de sp^3 presente en la película es evaluado por el pico en la posición “G”, sin embargo, dado que estos picos “D” y “G” se superponen, tenemos que deconvolucionarlos. La función más simple para deconvolucionarlos es de dos Lorentzianas o dos Gaussianas. Los espectros Raman de películas Ag-C a diferentes temperaturas informan sobre la superposición de los picos correspondientes al sp^2 y sp^3 presente en el estado de película delgada.

Inicialmente se puede confundir con las designaciones utilizadas para describir varios tipos de películas de carbono de acuerdo con la estructura o las propiedades y que algunas de ellas tienen significados superpuestos e incluso conflictivos. Algunas de las nomenclaturas establecidas para diversos tipos de películas de carbono. Entre una de ellas están las películas de grafito nanocristalino en las cuales estas películas de carbono con cristal de nano-grafito, usualmente preparadas por recocido a temperatura elevada después de un lavado mecánico prolongado, deposición a alta temperatura o post-irradiación de alta energía (en nuestro caso a una temperatura de 200 °C) [32-35]. En la fig.6.5.1.1 se observa el tipo de carbon que se está obteniendo.

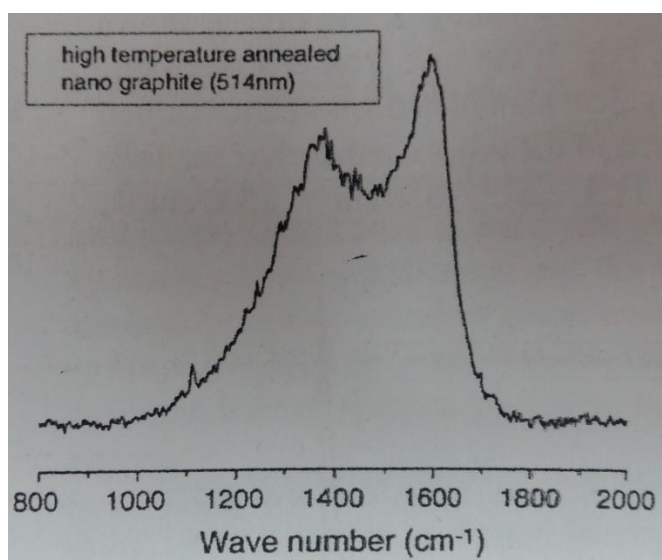
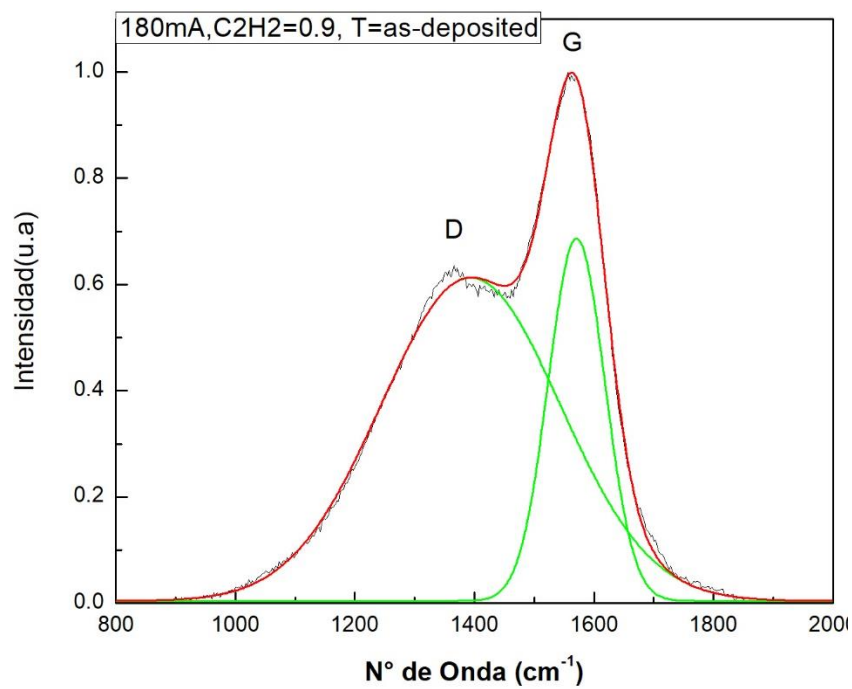
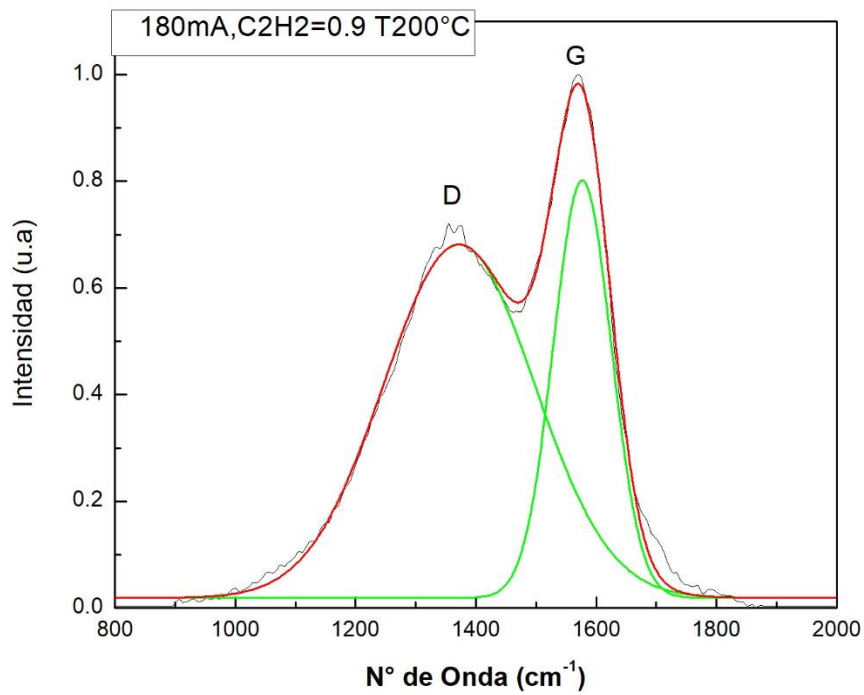


Fig.6.5.1.1 Películas de carbono con cristal de nano-grafito. Chu and Li, *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 253–277.

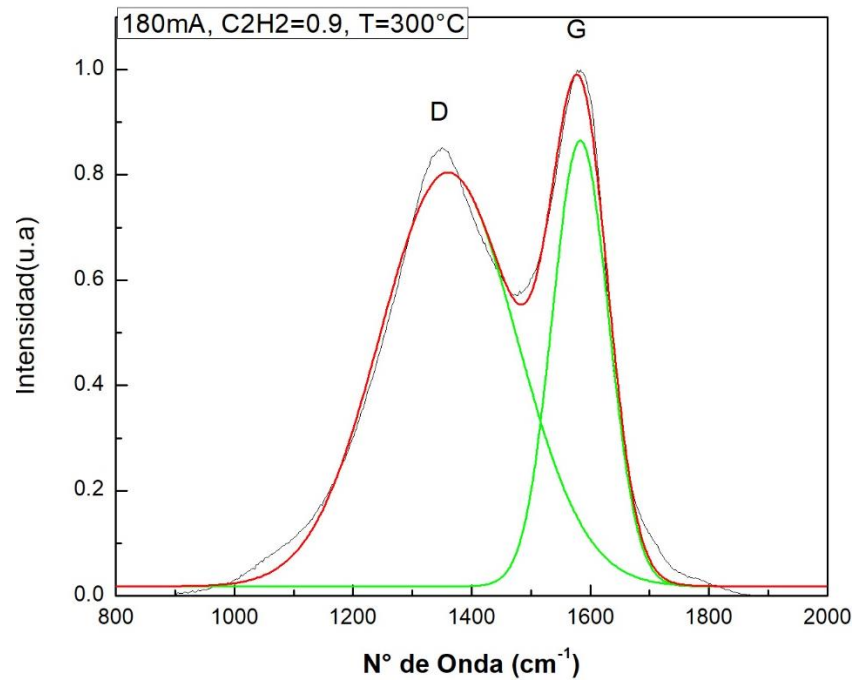
Al variar la temperatura la separación de sp^3 y sp^2 se hace más notoria su separación de picos. Se puede observar en la Fig.6.5.1.2.



(a)

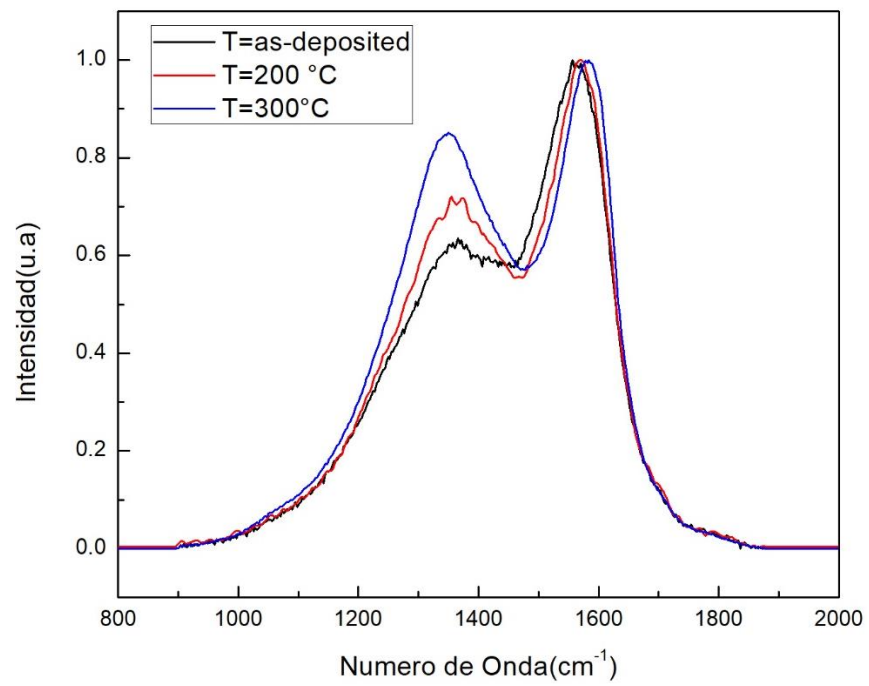


(b)



(c)

180mA, Ar=6sccm, C₂H₂=0.9sccm



(d)

Fig.6.5.1.2 Espectros Raman de películas delgadas Ag-C: (a) as-deposited, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) Comparación de espectros Raman.

7. CONCLUSIONES

- Se desarrolló el conocimiento y destreza de construir magnetrones desbalanceados, esto ayuda a que se realicen nuevas investigaciones en recubrimientos en la Universidad Nacional de Ingeniería.
- Los parámetros en los recubrimientos de Ag-C son utilizados de forma controlada por la técnica de Sputtering.
- La estructura y las propiedades tribológicas se vieron afectadas por el contenido de Ag y carbono en las películas.
- En Espectroscopía de Electrones Auger de Ag-C se observó que al aumentar el flujo de acetileno aumenta la concentración atómica de carbón en el recubrimiento de 39%-61% mientras que plata disminuye su concentración atómica de 61%-39% en la variación de 0.3-0.9 sccm del flujo de acetileno.
- Las películas depositadas son de naturaleza amorfa (nano-cristalina), mostrada por el patrón de rayos X. El orden de los granos es del orden nanométrico (60-80 nm). Los espectros de Raman explican la relación de superposición de los picos sp² y sp³ como se ha encontrado en la variación creciente de la temperatura aplicada al sustrato.
- En la deposición de películas delgadas a mayor temperatura aplicada al sustrato; mayor será la cristalización del recubrimiento; cambiando la morfología como se muestra en las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM); así como el espesor en 90 min de recubrimiento es de 3.4 micras.

8. TRABAJOS FUTUROS

- Se podría construir un magnetron con un ángulo de inclinación para así realizar un estudio de los nuevos recubrimientos en base a esta inclinación y que efectos produce en los recubrimientos esta modificación.
- Si bien la literatura de resultados para recubrimientos de las formas Me-Carbon amorfo es amplio, creemos que aún queda espacio para variar otros parámetros durante el recubrimiento. Uno de ellos sería aplicar bias al sustrato, de tal forma que en el mismo recubrimiento se creen zonas de alta densidad en las películas. Además se podría centrar en el estudio de las propiedades mecánicas como lo es la dureza en el proceso del recubrimiento.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. J. Gennardo, “*design, construction, and optimization of a magnetron sputtering system for urania deposition*” University of Illinois at Urbana-Champaign, 2010.
- [2] C. O Leary “*Design, Construction and Characterization of a Variable Balance Magnetron Sputtering System*” Department of Electronic Engineering, 1999.
- [3] “*Sputter Deposition*”, W.D. Westwood, AVS New York (2003).
- [4] Brian Chapman, “*Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*”, John Wiley & Sons, Inc. (1980).
- [5] Milton Ohring, “*The Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*”, Academic Press (1992).
- [6] William D. Westwood, “*Sputter Deposition*”, AVS Education Committee Book Series, Vol. 2 (2003).
- [7] Arturo Talledo, *Tecnología de Alto Vacío: Herramienta Básica para el Desarrollo Industrial*, Guzlop Editoras (2013).
- [8] Olaya Florez, J.J “*Nitruros metálicos de transición depositadas con espurreo asistido con campos magnéticos variables*”, 2005, 37p, PhD, MSc, Ing. UNM, Facultad de Química.
- [9] Yamamoto S,”*Effect of substrate bias voltaje on the properties of arc ion-plated TiN film onto high speed steels*”, Materials, No.5, 1996.
- [10] Window y N. Savides, J. Vac. Sci. A4 (2) 196 (1986).
- [11] M.F. Doerner, D.S. Gardner, and W.D. Nix, “*Plastic properties of thin films on substrates as measured by submicron indentation hardness and substrate curvature techniques*”, Journal of Materials Research 1, 845 (1986).
- [12] G. Abadias, “*Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings*”,

Surface & Coatings Technology 202, 2223 (2008).

[13] J. Thornton, “*High rate film growth*”, Annual Review of Materials Science 7, 239 (1977).

[14] P.B. Barna and M. Adamik, “*Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models*”, Thin Solid Films 317, 27 (1998).

[15] J.E. Greene, *Multicomponent and multilayered thin films for advanced microtechnologies: Techniques, fundamentals and devices, chapter Physics of film growth from the vapor phase*, 39–88. Kluwer Academic Publishers (1993).

[16] B. Movchan and A. Demchishin, “*Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxides, and zirconium dioxide in vacuum*”, Physics of Metals and Metallography 28, 83 (1969).

[17] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, and J.E. Greene, “*Microstructural evolution during film growth*”, Journal of Vacuum Science & Technology A 21, 117 (2003).

[18] S.Y. Grachev, F.D. Tichelaar and G.C.A.M. Janssen, “*Stress in sputter-deposited Cr films: Influence of Ar pressure*”, Journal of Applied Physics 97, 073508 (2005).

[19] G.G. Stoney, “*The tension of metallic films deposited by electrolysis*”, Proc. Of the Royal Society of London, A 82, 172 (1909).

[20] H.W. Choi, J.H. Choi, K.R. Lee, J.P. Ahn and K.H. Oh, “*Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by a hybrid ion beam deposition system*”, Thin Solid Films 516 (2007) 248-251.

[21] F.R. Marciano, L.F. Bonetti, R.S. Pessoa, J.S. Marcuzzo, M. Massi, L.V. Santos and V.J. Trava-Airoldi, “*The improvement of DLC film lifetime using silver nanoparticles for use on space devices*”, Diam. Relat. Mater. 17 (2008) 1674-1679.

[22] H.-S. Zhang, J.L. Endrino and A. Anders, “*Comparative surface and nano-*

tribological characteristics of nanocomposite diamond-like carbon thin films doped with Silver", Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 2551-2556.

[23] H.W. Choi, R.H. Dauskardt, S.C. Lee, K.R. Lee and K.H. Oh, "*Characteristic of silver doped DLC films on surface properties and protein adsorption*", Diamond Relat. Mater. 17 (2008) 252-257.

[24] C. Wang, X. Yu and M. Hua, "*Microstructure and mechanical properties of Ag-containing diamond-like carbon films in mid-frequency dual-magnetron sputtering*", Appl. Surf. Sci. 256 (2009) 1431-1435.

[25] S.F. Ahmed, M.W. Moon and K.R. Lee, "*Effect of silver doping on optical property of diamond like carbon films*", Thin Solid Films 517 (2009) 4035-4038.

[26] O. Garcia-Zarco, S.E. Rodil and M.A. Camacho-López, "*Deposition of amorphous carbon-silver composites*", Thin Solid Films 518 (2009) 1493-1497.

[27] V. Ionescu, C.P. Lungu, M. Osiac and V. Ciupina, "*Silver Containing Carbon Amorphous Nanocomposite Films Deposited by Termionic Vacuum Arc Technique*", Rom. Journ. Phys., 55 (2010) 119-126.

[28] F. P. Schwarz, I. Hauser-Gerpach, T. Waltimo and B. Stritzker, "*Antibacterial properties of silver containing diamond like carbon coatings produced by ion induced polymer densification*", Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 4850-4854.

[29] K. Kato, H. Omoto and A. Takamatsu, "*Microstructure Analyses of Ag Films Deposited by Low-voltage Sputtering*", Thin Solid Films 520 (2012) 4139-4143.

[30] A.A. Onoprienko and M.I. Danylenko, "*Annealing effects in Ag-doped amorphous carbon films deposited by dc magnetron sputtering*", Surf. Coat. Technol. 206 (2012) 3450-3453.

[31] K. Baba, R. Hatada, S. Flege, W. Ensinger, Y. Shibata, J. Nakashima, T. Sawase and

T. Morimura, “*Preparation and antibacterial properties of Ag-containing diamond-like carbon films prepared by a combination of magnetron sputtering and plasma source ion implantation*”, Vacuum 89 (2013) 179-184.

[32] X. Yu, Y. Qin, C.B. Wang, Y.Q. Yang and X.C. Ma, “*Effects of nanocrystalline silver incorporation on sliding tribological properties of Ag-containing diamond-like carbon films in multi-ion beam assisted deposition*”, Vacuum 89 (2013) 82-85.

[33] N.M. Chekan, N.M. Beliauski, V.V. Akulich, L.V. Pozdniak, E.K. Sergeeva, A.N. Chernov, V.V. Kazbanov and V.A. Kulchitsky, “*Biological Activity of Silver-doped DLC Films*”, Diamond Relat. Mater. 18 (2009) 1006-1009.

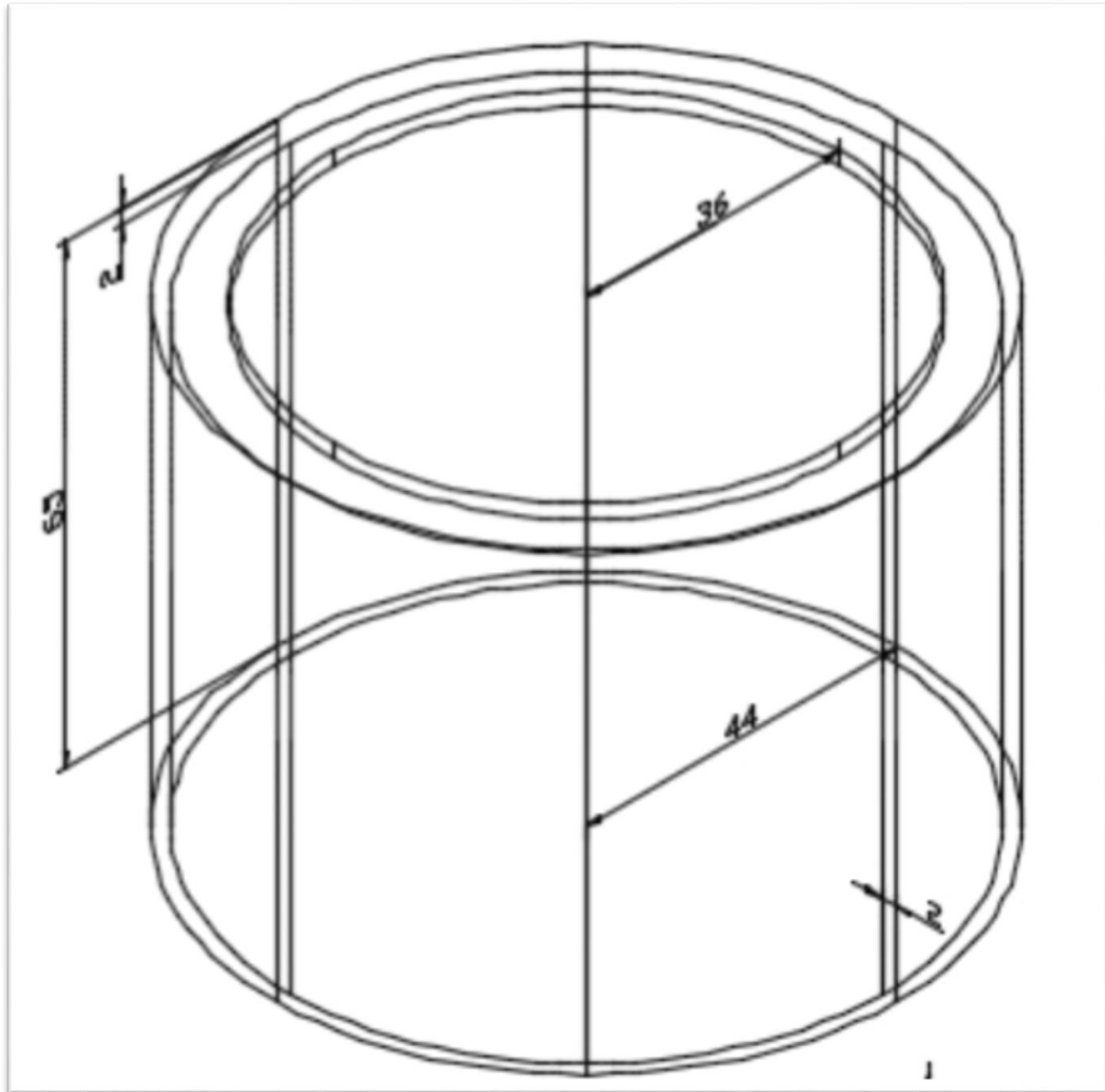
[34] W.C. Lan, S.F. Ou, M.H. Lin, K.L. Ou and M.Y. Tsai, “*Development of silver-containing diamond-like carbon for biomedical applications. Part I: Microstructure characteristics, mechanical properties and antibacterial mechanisms*”. Ceram. Intern. 39 (2013) 4099-4104.

[35] C.A. Love, R.B. Cook, T.J. Harvey, P.A. Dearnley, R.J.K. Wood,” *Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants*”—a review, Tribology International 63 (2013) 141–150.

ANEXOS:

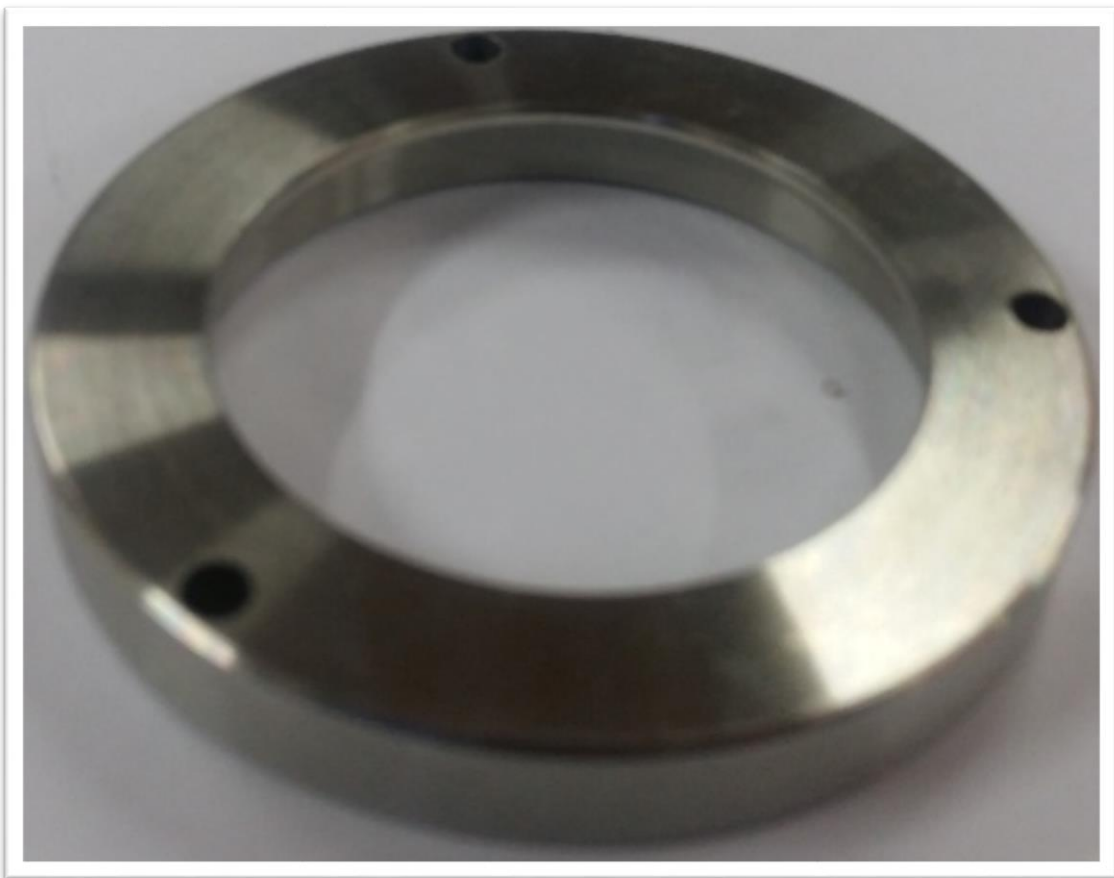
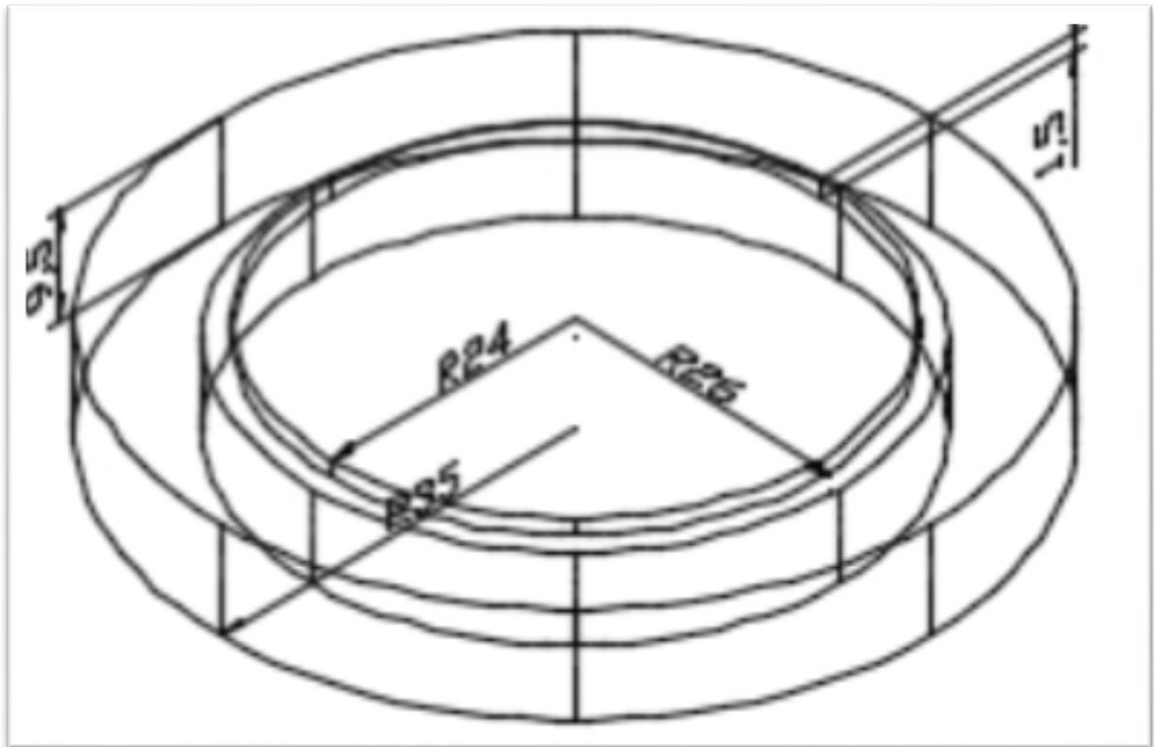
Diseño y construcción de las piezas del magnetron desbalanceado

- **Capucha del magnetron:**

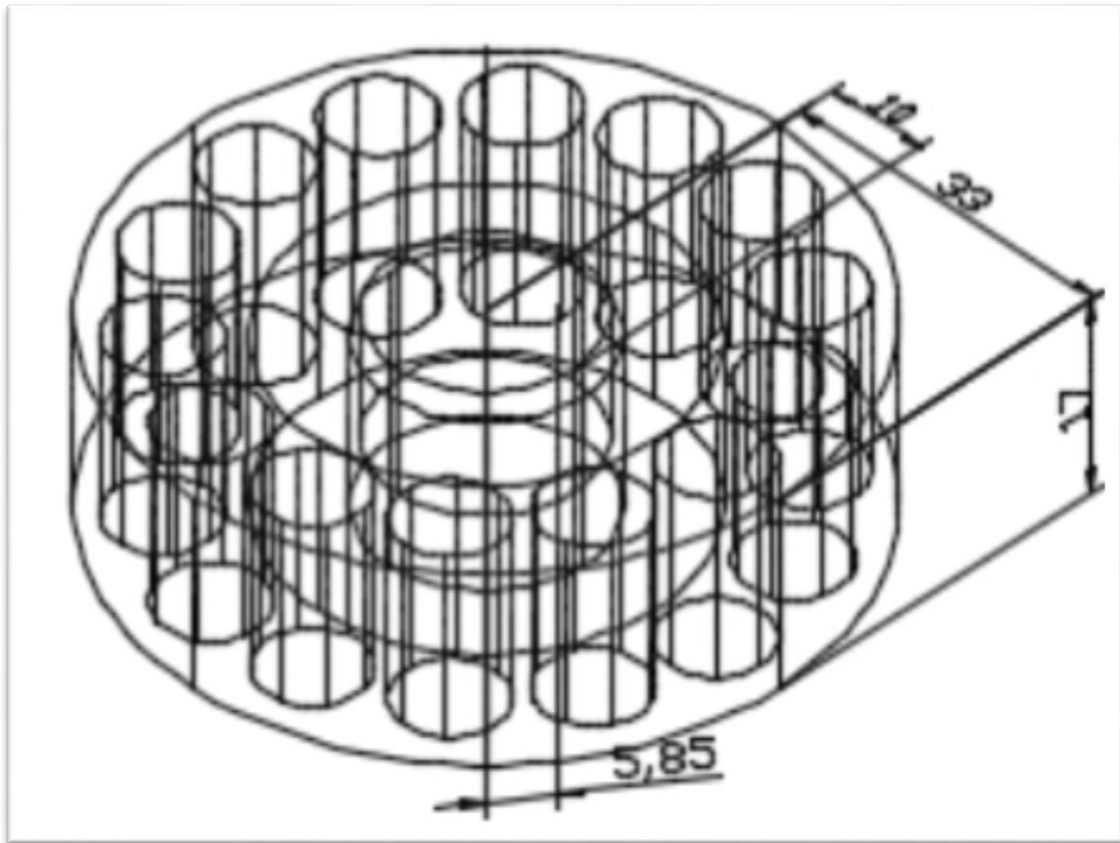




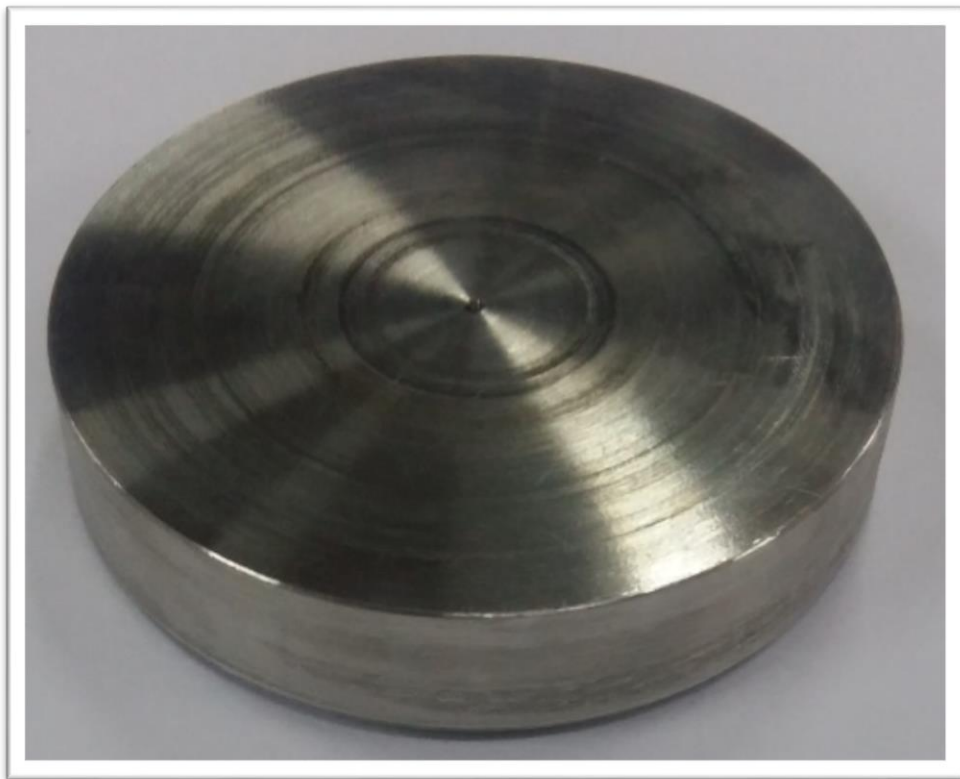
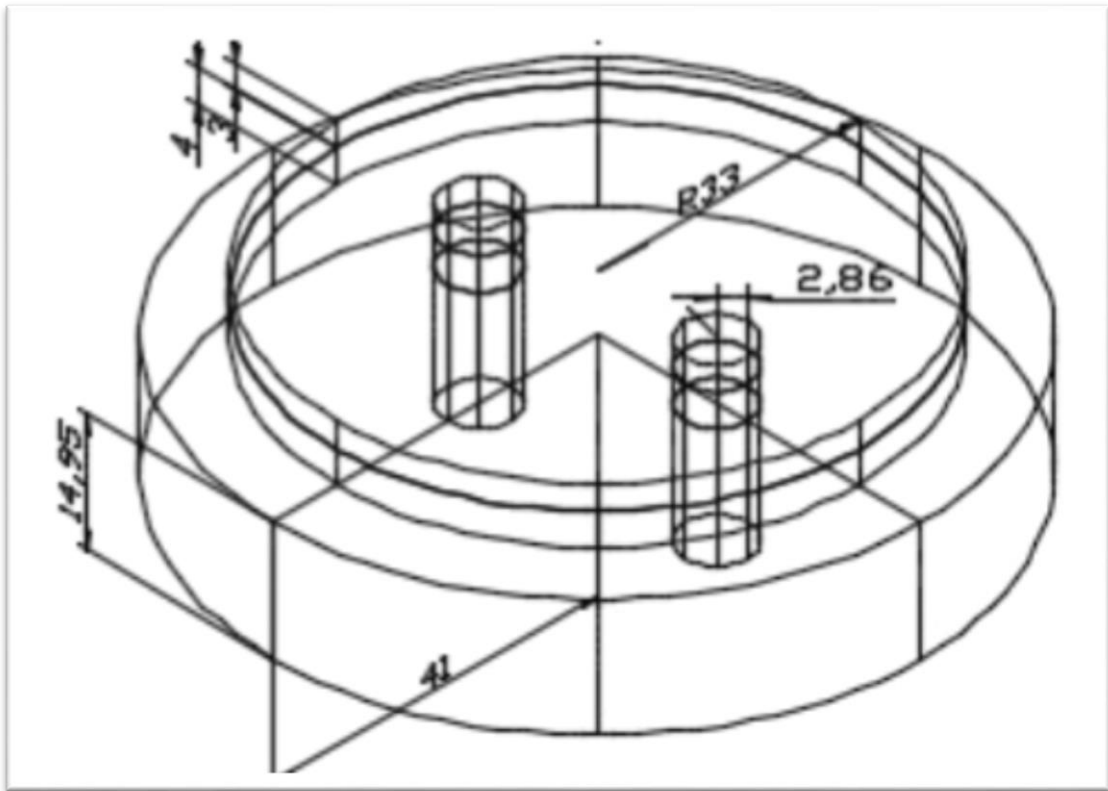
- Sujetador de Blanco:



- Disco de Cobre:



- Disco de Acero:



- **Disco de Teflón:**



- **Disco de Fierro:**



- Capucha Inferior del Magnetron:

